



TITLE:

# 鉄系材料のプラズマ利用表面処理に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

安丸, 尚樹

---

CITATION:

安丸, 尚樹. 鉄系材料のプラズマ利用表面処理に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-07-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3062627>

RIGHT:

②

# 鉄系材料のプラズマ利用 表面処理に関する研究

1992年3月

安 丸 尚 樹

# 目 次

第1章 序 論	1
1. 1 プラズマ利用表面処理について	1
1. 2 イオン窒化処理と本研究の関連	2
1. 2. 1 イオン窒化処理の開発過程とその特徴	2
1. 2. 2 イオン窒化処理に関する問題点を踏まえた本研究の概要と特徴	4
1. 3 イオンプレーティングによるTiN被覆と本研究の関連	8
(イオン窒化後、窒化物系セラミックスを被覆する複合表面処理の提唱)	
1. 3. 1 イオンプレーティングによるTiN被覆の開発過程とその特徴	8
1. 3. 2 イオンプレーティングによるTiN被覆の問題点及び	11
イオン窒化との複合化	
参考文献	12
第2章 フェライト系430ステンレス鋼のイオン窒化過程	16
2. 1 緒 言	16
2. 2 試料および実験方法	17
2. 3 実験結果	19
2. 3. 1 窒化層形成に対する窒化時間依存性	19
2. 3. 2 窒化層形成に対する窒化温度依存性	21
2. 4 考 察	29
2. 4. 1 窒化層の層構成とその形成機構	29
2. 4. 2 窒化層の成長過程の解析（内部窒化モデル）	30
2. 5 結 言	37
参考文献	38
第3章 オーステナイト系304ステンレス鋼のイオン窒化過程	39
3. 1 緒 言	39

3.2 試料および実験方法	40
3.3 実験結果	41
3.3.1 窒化速度の異常温度依存性	41
3.3.2 各種窒化温度において形成される窒化層の分析	43
3.3.2.1 領域Ⅰ（約873K以下）の窒化層の分析	44
3.3.2.2 領域Ⅱ（約873～923K）の窒化層の分析	49
3.3.2.3 領域Ⅲ（約923K以上）の窒化層の分析	53
3.3.3 窒化層形成に対する窒化時間依存性	55
3.4 考察	56
3.4.1 窒化層の相分布およびその形成機構	56
3.4.2 窒化層の成長過程	58
3.5 結言	64
参考文献	65
第4章 オーステナイト系304ステンレス鋼の窒素誘起変態	67
4.1 緒言	67
4.2 試料および実験方法	68
4.3 実験結果	70
4.3.1 低温窒化により形成された窒化層の分析	70
4.3.2 低温窒化により形成された窒化層の真空焼鈍による変化	79
4.3.3 他の $\gamma$ 系ステンレス鋼および $\gamma$ 系鉄合金に対する結果	93
4.4 考察	95
4.5 結言	100
参考文献	102
第5章 $H_2$ -Ar系プラズマ処理によるオーステナイト系304ステンレス鋼の	104
表面形態の変化	
5.1 緒言	104

5.2 試料および実験方法	105
5.3 実験結果	106
5.3.1 $H_2$ -Ar系放電処理による表面変質層の形成	106
5.3.2 表面変質部の形態および組織観察	107
5.3.3 他の放電ガスによるイオンエッチング面との比較	109
5.3.4 表面変質部の真空焼鈍による変化	113
5.4 考察	117
5.5 結言	122
参考文献	123
第6章 イオン窒化による純鉄表面硬化層内のオーステナイトおよび	124
マルテンサイトの形成	
6.1 緒言	124
6.2 試料および実験方法	124
6.3 実験結果	126
6.3.1 表面硬化層の硬度分布の窒化温度に対する変化	126
6.3.2 803K窒化の場合の表面硬化層の分析	128
6.3.3 923K窒化の場合の表面硬化層の分析	130
6.3.4 1013K窒化の場合の表面硬化層の分析	137
6.4 考察	138
6.5 結言	140
参考文献	142
第7章 イオン窒化後、窒化チタンを被覆されたオーステナイト系304	143
ステンレス鋼の機械的性質	
7.1 緒言	143
7.2 実験方法	144
7.2.1 試料作成方法	144



7. 2. 2 評価方法	146
7. 3 実験結果および考察	147
7. 3. 1 窒化層およびTiN膜の物理的性質	147
7. 3. 2 表面処理後の試料の機械的性質の変化	151
7. 3. 2. 1 耐摩耗性	151
7. 3. 2. 2 耐食性	152
7. 3. 2. 3 耐疲労性	155
7. 4 結 言	157
参考文献	158
第8章 総 括	160
謝 辞	165
本研究に関する公表論文	166

## 第 1 章 序 論

### 1. 1 プラズマ利用表面処理について

プラズマ技術の材料開発への応用は、新材料および新加工法の開発を目的に、電子材料を中心に盛んに行われており、薄膜作成・表面改質・微細加工等の分野で重要な基礎技術の一つになっている。

一方、機械材料や構造材料に対しては、主に耐摩耗性・耐疲労性・耐食性等の機械的性質の向上を目的として、表面工学の分野で応用されてきた。特に、1970年代から国内での研究開発が始まった、 $N_2-H_2$ 系のグロー放電プラズマを用いたイオン窒化法は、窒化層高品質化や無公害の観点から近年適用例が増加しており、一部の大量生産品を除く機械部品や工具・金型の窒化法として主流になってきている。また、1980年代に入り、新材料ブームの中、PVD (Physical Vapor Deposition) 法等のドライプロセスによる表面改質技術が話題を集め、特にイオンプレーティングによるTiNの金色のセラミックス被覆が、切削工具や金型等の寿命向上や時計・眼鏡枠等への装飾用に応用され、この分野の開発の牽引役を務めている。このように、プラズマ技術の表面工学への応用は近年急速に拡大し、プラズマ利用表面工学 (Plasma Assisted Surface Engineering)<sup>(1)</sup> という研究分野が形成されつつある。

プラズマ利用表面工学における表面処理で実用化されているものは、大きく以下の二つに分けられる。一つは、中温域から高温域 (773~1173K) で、反応性プラズマを利用して試料表面から他の元素を吸蔵させ、その後その元素を試料内部に熱拡散させる方法で、プラズマ利用拡散処理 (Plasma Assisted Diffusion Treatment) と呼ばれている。イオン窒化やイオン浸炭がその代表例である。もう一つは、ある物質を蒸着する場合に、蒸着物質をイオン化して基板との密着性を向上させたり、反応性プラズマを利用して窒化物・酸化物・炭化物のような化合物被膜を作成させるためのもので、約573~673Kの低温域での蒸着のため、拡散層は薄いか又はほとんど形成されない。これをプラズマ利用被覆処理 (Plasma Assisted Coating Treatment) と呼び、イオンプレーティング・スパッタリング・プラズマCVD等が有名である。

本論文では、このプラズマ利用表面処理に関し、主として鉄系材料のイオン窒化に



ついて記されているが、第7章において、イオン窒化とイオンプレーティングによるTiN被覆を組み合わせた複合表面処理についても、その有効性を報告している。以下に、イオン窒化処理とイオンプレーティングによるTiN被覆処理に関し、各々の開発の過程と特徴及び問題点を説明し、本研究との関連に言及する。

## 1. 2 イオン窒化処理と本研究の関連

### 1. 2. 1 イオン窒化処理の開発過程とその特徴

機械材料の耐摩耗性・耐疲労性・耐食性・耐焼付き性等の向上を目的として、古くより表面硬化処理がなされているが、近年機械構造用部品の高性能化につれてその要求がますます高度化され、表面硬化処理の果たす役割も大きくなってきている。特に鉄鋼材料の表面硬化処理としては、浸炭と窒化が最も重要な技術であるが、浸炭はオーステナイト状態での炭素の拡散処理後の焼入れによる硬化処理であり、窒化は773～873K前後のより低い温度で窒素を拡散させ、内部にCrN等の窒化物の析出により硬化させる方法である。従って、窒化法は処理前後の寸法変形が少なく、極めて高硬度である上に、ある程度の耐熱性・耐食性を持たせることができる。

窒化処理の歴史<sup>(1)-(3)</sup>は、アンモニアガスを用いたガス窒化法が、1923年ドイツのKrupp社のA. Fryによって開発<sup>(4)</sup>されたことから始まる。ガス窒化法は、その後改良されてきているが、最外層に形成される白層（化合物層）が脆くて剥離しやすいことや、処理時間が長く鋼材に制限される等の欠点があった。これに対し、1960年に主としてドイツのデグサ社から技術導入された塩浴窒化法の一つであるタフトライド法（液体軟窒化法）<sup>(5)</sup>は、青酸塩類（CN基）を利用して表面に炭窒化物による化合物層、内部に窒素の拡散層を形成させるもので、ガス窒化法より短時間で窒化でき、鋼種の制限もなく、自動車産業の量産部品に広く適用されるようになってきた。しかし、タフトライド法は青酸塩類を使用するため、環境問題に相当な費用と労力をかけなければならないという難点があった。

この排水公害問題の解決のため、浸炭性ガス（RXガス）とNH<sub>3</sub>ガスの混合雰囲気中で処理するガス軟窒化法が1964年ゼネラル・モーターズ社により考案<sup>(6)</sup>され、その後の改良により、タフトライド法と同様な特性の窒化層が得られ、普及されるようになった。この方法は、現在でも自動車部品のような大量生産品で多く利用されている。

しかし、この方法も、処理品の品質安定化のため雰囲気ガスとして大量の毒性のNH<sub>3</sub>やRXガスの供給が必要で、塩浴窒化ほどではないが環境問題の対策が必要で、水素ガスの防爆装置も必要である。また、化合物層の組成調整が困難という欠点もある。

このような状況下で、従来の窒化処理の問題点を解決する窒化法として発展してきたのがイオン窒化法である。イオン窒化法の歴史もそれ自体は古く、金属のグロー放電処理に関する最初の特許<sup>(7)-(9)</sup>は、1930年代にドイツでBernhard Berghausによってもたらされた。その後、ガス窒化の迅速化の一手段として研究され、1953年にスイスで工業的に十分利用しうる方法特許<sup>(10)</sup>が、同博士から出願されている。しかし、実用化されたのは、アーク抑止回路等の放電技術が進歩した1967年のことで、ドイツのクロックナー・イオノン社で初めて企業化され、ロータリー・エンジン部品の窒化処理に採用された<sup>(11)(12)</sup>。この処理は、従来の窒化処理に比べ数多くの利点を持ち、わが国でもイオン窒化の関心が高まり、1970年代頃から研究開発が盛んになってきた。また、それに伴い、研究報告例<sup>(13)-(37)</sup>も増加してきた。

イオン窒化は、窒素-水素系の混合ガスを用い、鉄鋼材料に対しては、数百Paの低圧化でグロー放電を発生させ、約773～873Kの温度で、窒素を材料の表面から侵入拡散させるもので、以下のような特徴を持つ<sup>(1)-(3)</sup>。

#### (1) 無公害熱処理

塩浴窒化での猛毒の青酸塩類、ガス窒化やガス軟窒化の有毒ガス(NH<sub>3</sub>やRXガス)に対し、イオン窒化はN<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>ガスのみをしかも低圧で使用するため、公害や安全に関する問題がなく、環境にやさしい熱処理になっている。

#### (2) 窒化速度の迅速化

イオン窒化は、ガス窒化より一般に窒化速度が速くなると報告<sup>(25)</sup>されており、この理由としては、水素イオンによる表面洗浄作用、窒化の初期段階で窒素の供給量が多く高窒素濃度の窒化物が生成されること、イオン衝撃による窒素拡散の促進等が挙げられている。また、最近では、RF放電を用いた窒化（プラズマ窒化と呼び区別することもある）により、さらに窒化速度が速くなると報告されている<sup>(32)(35)</sup>。

#### (3) 化合物層の制御の容易性

最表面に形成される化合物層の相構成（ $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nや $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N）が放電条件やガス



を変えることにより調整でき、かつガス窒化ほど脆くない。また、化合物層をほとんど形成させないことも可能である。

#### (4) 省エネルギー・省資源型熱処理

炉壁からの熱エネルギーロスの多いガス窒化と比較し、イオン衝撃だけでも加熱可能のため消費電力が少なく、また、ガス消費量においても減圧化のため非常に少ない。

#### (5) 窒化層の均一性

ガス窒化では、 $\text{NH}_3$ ガスの解離度及び窒化温度のバラツキにより窒化層の不均一性が生じ易いが、イオン窒化は、長尺物や大型の重量物に対しても、簡単にかつ均一に処理でき、また、狭いスリットや小孔の内面も均一に窒化可能である。

#### (6) ステンレス鋼やチタンへの適用

表面に不働態酸化皮膜が形成されるステンレス鋼やチタンは、従来の窒化法では困難とされてきたが、イオン窒化では、スパッタリングの作用により、表面の酸化皮膜が除去されるため、特別の前処理なしに容易に窒化ができる。

以上のような数多くの利点を備えているため、1970年代から我が国へ導入されてきたイオン窒化の適用例が少しずつ増加し、特にここ数年窒化層の高品質化や環境問題の高まりから広く普及されるようになり、焼鈍処理を兼ねた機械部品や工具・金型の窒化処理として主流となっており<sup>(36)</sup>、大量生産の自動車部品でもガス軟窒化に迫る勢いである。

### 1. 2. 2 イオン窒化処理に関する問題点を踏まえた本研究の概要と特徴

このように鉄鋼材料に対してのイオン窒化処理は、かなり技術的に確立されてきたが、窒化速度がある程度速く、母材の相変態を生じないという条件から、773~863Kの中温域での適用例が多く、また、硬度等の実用特性が中心で、以下の項目については、多くの未解決の問題が残されていた。即ち、

#### (1) プラズマと材料表面の相互作用及び窒化層の形成・成長過程

$\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ 系放電プラズマと材料表面の反応、元素の吸蔵及び内部の拡散機構はいくつかの説<sup>(15)(16)(35)</sup>があるが、まだ確立されたものはない。また、窒化物が形成されながら窒化層が成長するため、窒化層の形成機構や成長過程も十分明らかにされていない。

#### (2) 窒化時の水素の果たす役割

放電ガス中の水素の役割としては、試料表面の洗浄や還元作用、N-H系のラジカル分子の形成<sup>(15)</sup>により窒素が材料表面から侵入され易くなる等の説があるが、水素自身が材料に吸蔵されてもたらされる効果を含め、十分明らかにされていない。

#### (3) 相変態を含む場合のイオン窒化のメカニズム

鉄鋼材料では、窒化時に、窒化物形成による合金成分の固溶量変化・内部応力の発生・窒化温度と窒素固溶量との関係から、 $\gamma$ 相 $\leftrightarrow$  $\alpha$ 相の相変態が生じる<sup>(14)(21)(27)(29)(30)(36)(37)</sup>が、こういう相変態を含むイオン窒化の機構は、報告例が少なく、不明な点が多い。

#### (4) ステンレス鋼の窒化による耐食性の劣化の防止法

ステンレス鋼では、通常の窒化温度ではCrNが形成され、Crの固溶量の減少により耐食性が劣化し、使用環境によっては問題になっていた。そのため、耐食性の劣化しない窒化法の開発<sup>(28)(27)(29)(30)(33)(34)</sup>が重要なテーマになっていた。

#### (5) Cr,Ti等の窒化物形成元素を含まない材料の高硬度の厚い窒化層の作成法

最表面の化合物層を除いて、窒化層が硬くなる理由は、CrN等の窒化物形成による析出硬化である。そのため、Cr,Al,Ti,Mo等の窒化物形成元素が含まれていないと、窒素の固溶による硬化だけでは拡散層の硬度が低いままである。化合物層は厚くできないので、普通鋼のような窒化物形成元素が含まれていない鋼に厚い硬化層が得られれば、窒化の応用範囲はもっと広くなると考えられる<sup>(38)(37)</sup>。

鉄系材料に対するイオン窒化では、近年上記のような問題が注目されていたが、本論文の第2~6章に関する研究は、これらの問題の解決に少しでも寄与することを目的としている。そのため、(1)~(4)の問題に対してはステンレス鋼、(1),(3),(5)の問題に対しては純鉄を試料として用い、以下のような研究内容になっている。

まず、ステンレス鋼としては、主としてオーステナイト系SUS304鋼(18Cr-8Ni)を用いた。また、比較としてCr含有量の近いフェライト系SUS430鋼(17Cr)を用いた。SUS304鋼は耐食性の問題の他に、窒化時に $\gamma$ 相から $\alpha$ 相への変態が発生することが知られており<sup>(14)(21)(27)(29)(30)</sup>、相変態を伴う窒化としても興味がある。また、水素チャージ法により水素が吸蔵されると水素誘起変態という現象<sup>(39)-(43)</sup>が観察され、



水素との関係も話題になっていた。

最初に、第2章<sup>(28)</sup>では、SUS430鋼を中温～高温(800～1000K)域で窒化し、その窒化層の形成機構及び成長過程を調べた。SUS430鋼は、SUS304鋼と異なり、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の相変態がないために解析がしやすい。手順としては、この窒化層の組織観察を行い、硬さ曲線や窒素濃度分布曲線を測定し、さらに表面から窒化層先端までの窒化層の構成と相分布を詳細に調べ、窒化層の形成機構を検討した。また、窒化層は、CrNの窒化物を形成しながら成長するため、その成長過程を解析する方法として、理論的にも実験的にも確立されている内部酸化の理論<sup>(44) (45)</sup>を応用した。この理論の高合金鋼の窒化への適用例<sup>(31)</sup>は少なかったが、矛盾なく解析されることを示した。

次に、第3章<sup>(24)</sup>では、SUS304鋼を同じく中温～高温域で窒化し、同様に窒化層の形成機構や成長過程を調べた。SUS430鋼と異なり、SUS304鋼では窒化層の成長速度の窒化温度に対する変化の異常性が報告されていた<sup>(14) (46) - (48)</sup>が、今回も、約873Kまでは窒化温度と共に窒化速度が増加するが、約873～923Kで逆に減少し、約923Kからまたゆっくり増加するという異常な挙動を示した。この理由として、SUS430鋼と同様な手法で窒化層を分析し、低温側と高温側で $\alpha$ 相の形成される変態機構が異なり、窒素の固容量の異なる $\alpha$ 相が生成されるためであることを示した。また、この異常性のために、窒化層の成長速度の解析が部分的にしかなされないままであった<sup>(14) (47)</sup>が、SUS430鋼と同様に内部窒化現象として内部酸化の理論を応用し、 $\alpha$ 相の変態領域に注意して解析を行うと、この相変化を含む場合も統一的に解析されることを示した。

さらに第4章<sup>(29) (30)</sup>では、SUS304鋼に対し、約623Kの比較的低温で水素の混合割合の多い放電ガスを用いたイオン窒化処理により、試料表面に高硬度で耐食性の劣化の少ない窒化層が形成されることを見出し、ステンレス鋼の窒化に関し、耐食性の良好な窒化法の一つであることを提唱した。また、この窒化層を構成する窒化物の結晶構造(f.c.t.)を明らかにし、特異な窒化物として報告されていたFeNiNのf.c.t.の窒化物を説明するための結晶構造モデル<sup>(49)</sup>を用いて、窒素含有量と格子定数の関係を説明した。さらにこの窒化層の焼鈍過程を調べる際に、窒化物消滅時に $\alpha$ 相が形成される変態現象(水素誘起変態<sup>(39) - (43)</sup>と類似しているため窒素誘起変態と呼ぶ)を見出した。

また、第5章<sup>(50)</sup>では、SUS304鋼に対し、体積比H<sub>2</sub>80%-Ar20%の約623Kでのプラズマ処理により、試料表面にすべり線状の表面起伏が形成されることを見出し、その原因として、母材の{111}面に沿う板状の新相が形成され、イオンエッチングの効果も加わりこの起伏が生じることを明らかにした。また、H<sub>2</sub>-Ar系ほど明瞭ではないが、第4章のH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系の場合も表面起伏が形成されることより、この現象が、オーステナイト系ステンレス鋼に対して、H<sub>2</sub>を含む低温でのプラズマ処理時に発生する特徴的な現象であると推察した。

最後に、第6章<sup>(36) (37)</sup>では、純鉄に対し、中温～高温域でイオン窒化後水冷する処理を行い、 $\gamma$ 相や $\alpha'$ マルテンサイト相で構成される窒化層の作成条件を検討した。Fig. 1-1はFe-N系(実線)とFe-C系(一点鎖線)の状態図<sup>(51)</sup>を重ね書きしたものであり、この図を用いて説明する。

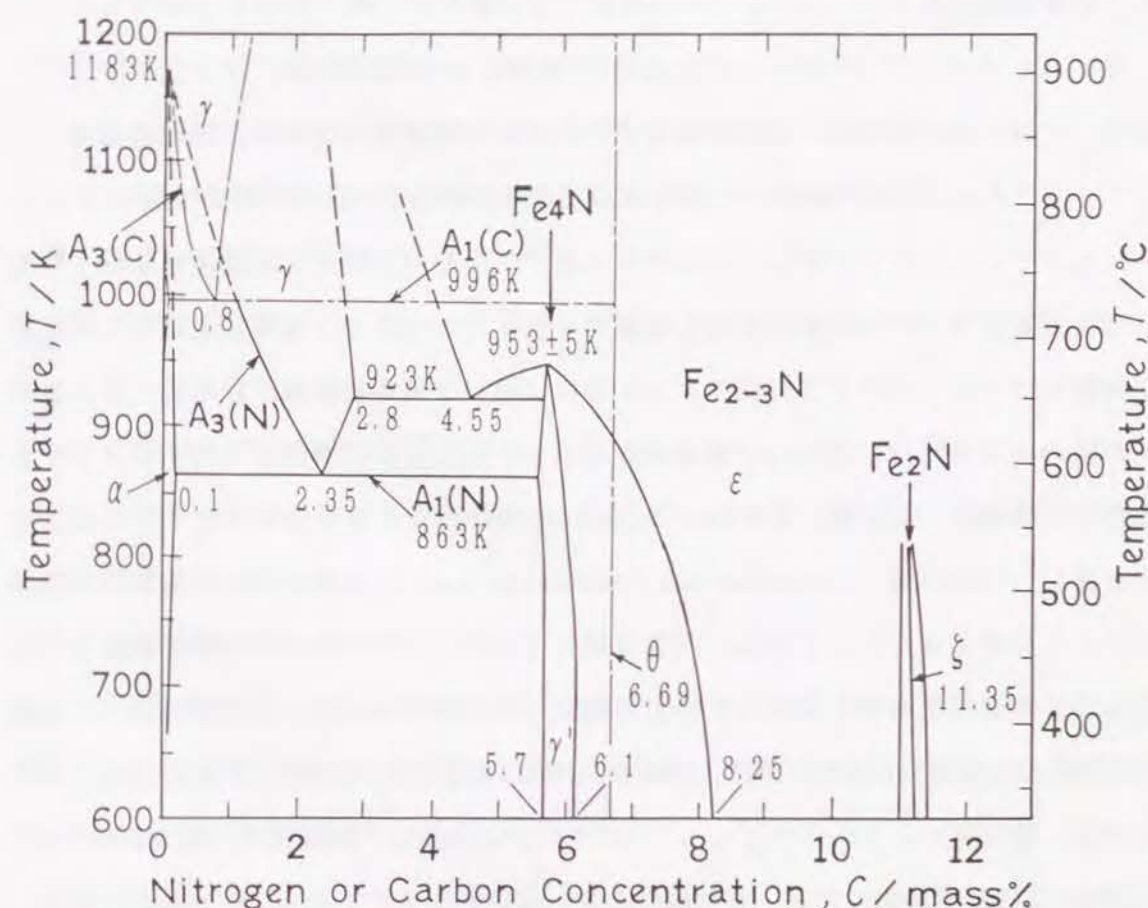


Fig. 1-1 Iron-nitrogen phase diagram combined with iron-carbon phase diagram. Solid lines ( — ): Fe-N system, chane lines ( - - - ): Fe-C system.



窒素は炭素より鉄中の固溶度が大きく、窒素の固溶によりA<sub>1</sub>線が著しく降下し、A<sub>1</sub>線の温度は、Fe-N系が863KでFe-C系の996Kよりかなり低下する（各々図中にA<sub>1</sub>(N), A<sub>1</sub>(C)で示す）。このことより、863Kと996Kの間の温度で窒化を行うと、母材側の相変態を起こさずに、表面窒化層内に $\gamma$ 相や $\alpha'$ 相を形成させることができる。今回高温で窒化後急冷することにより、表面窒化層内にHv400~700の $\gamma$ 相や $\alpha'$ 相が形成されたが、窒化層の表面から内部まで層構成や相分布を詳細に調べ、窒化層内の窒素濃度とMs温度との関係<sup>(52)</sup>からこの変態条件を検討した。即ち、窒化時に $\gamma$ 相が形成され、 $\gamma$ 相の固溶窒素濃度から見積もられるMs温度が室温より低ければ、 $\gamma$ 相がそのまま残って $\gamma$ 相の単一組織となり、逆に室温より高ければ $\alpha'$ 相にマルテンサイト変態する。この硬化層は、14.7ks処理で約70~90 $\mu$ mの厚さを示し、低炭素鋼等の窒化物形成元素を含まない鉄系材料に対し、厚い硬化層の形成法として応用できることを提唱した。

### 1. 3 イオンブレーティングによるTiN被覆と本研究の関連

（イオン窒化後、窒化物系セラミックスを被覆する複合表面処理の提唱）

#### 1. 3. 1 イオンブレーティングによるTiN被覆の開発過程とその特徴

イオンブレーティングとは、1963年に米国でD.M.Mattoxによって開発された<sup>(53)</sup>方法で、放電プラズマ中で蒸発された金属原子をイオン化させ、負電圧を印加した基板に薄膜をコーティングする方法である。当初、NASAで実用化試験が積極的に行われ、その時の主な目的は、真空中で摩擦係数が小さいAgを強い付着強度でコーティングすることであった。その後、1972年に米国のBunshahが、その当時で「ダイヤモンドの次に硬いTiC膜をARE（Activated Reactive Evaporation；活性化反応蒸着）法で合成した」と発表した<sup>(54)</sup>。これは、蒸着金属と反応ガスとがプラズマ状態で反応を引き起こし、金属間化合物を合成した最初の画期的な仕事であった。この技術は、その後TiCよりも金色のTiNが注目され、緻密なTiN膜の生成に多くの努力が払われた。1977年には、我が国でもスローアウェーチップや時計の外装に、耐摩耗性・耐スクラッチ・装飾用にTiN被覆が応用され、その後少しずつ適用例を広げてきた。それがここ数年、材料の高機能化・高品質化の要請の中、このようなセラミックコーティングが注目を集め、かなり普及化してきた。主な応用例としては、TiN, TiCを主体とした切削工具、

金型と時計・筆記具・眼鏡枠などの装飾品、SiO<sub>2</sub>を用いたオーディオ・ビデオの磁気ヘッド、透明導電膜ITOの太陽電池・表示パネルへの適用等である。また、TiN被覆に関する研究報告例も近年急増し、例えば、硬度及び引掻試験時のTiN膜の変形や破壊の挙動<sup>(55)</sup>・TiN被膜の残留応力と密着性との関係<sup>(56)</sup>・<sup>(57)</sup>等の基礎的性質や耐摩耗性<sup>(58)</sup>・<sup>(62)</sup>・耐食性<sup>(63)</sup>・<sup>(67)</sup>・耐疲労性<sup>(68)</sup>・<sup>(69)</sup>等の機械的性質が、かなり明らかにされてきている。

ここで、イオンブレーティングによるコーティング法の一般的な特徴を他のコーティング法と比較して述べる<sup>(70)</sup>・<sup>(71)</sup>・<sup>(72)</sup>。

(1) 被膜と基板の密着性が良い。

イオン衝撃による洗浄効果や衝撃時の局部加熱により被膜と基板の間に薄い拡散層が形成される等して、真空蒸着に比べてはるかに優れた付着強度を示す。また、プラスチックやセラミックス等でも付着可能である。

(2) 基板への回り込みが良い。

イオン化された蒸着原子は、途中ガス分子に散乱されながら電界方向に吸引・加速されるので、真空蒸着に比べ基板への回り込みが良く、緻密な膜質となる。

(3) 被膜の析出速度が速い。

被膜の析出速度は0.01~1 $\mu$ m/sであり、スパッタリング法と比較して析出速度が速い。

(4) 化合物被膜が容易に作成できる。

蒸発物質と反応ガスを組み合わせることにより、炭化物・窒化物・酸化物の化合物被膜を容易に作成できる。

(5) 処理温度が低い。

CVD法は基板を1273K近くまで加熱する必要があり、イオンブレーティング法では、573~773KでTiNやTiCのセラミックス被膜が得られ、被覆中の基板の焼戻しや相変態、結晶粒の粗大化等の心配がない。

(6) 無公害である。

ドライプロセスであるため、湿式の化学メッキ法のような薬品による排水問題がなく、CVD法のような有毒ガスの対策も不要で、無公害で安全なコーティング技術になっ



ている。

一般に上記のような特徴を持つが、応用面が広がるに従い改良された種々の方式が開発され、各々がさらに独自の特徴を有している。方式としては、例えば、(1)直流放電法(Mattox法)、(2)アーク放電型高真空法、(3)HCD(ホロカソード放電)法、(4)高周波励起法、(5)ARE(活性化反応蒸着)法等がある。今回、第7章でのTiN被覆に用いたのは、(2)のアーク放電型高真空イオンプレーティング法<sup>(73)-(76)</sup>(以下、ADIP法と略記する)であり、その原理と特徴を以下に記す。

ADIP法は、電子ビーム加熱による蒸発物の蒸気圧と熱電子を利用して、Fig. 1-2に示す蒸発源の近傍に配置されたイオン化電極によって蒸発物がイオン化される機構が特徴になっている。なお、Ti等の高融点物質は蒸発源が熱電子の供給源になり、低融点物質では熱電子放射電極(フィラメント)が供給源となる。従って、放電を起こさ

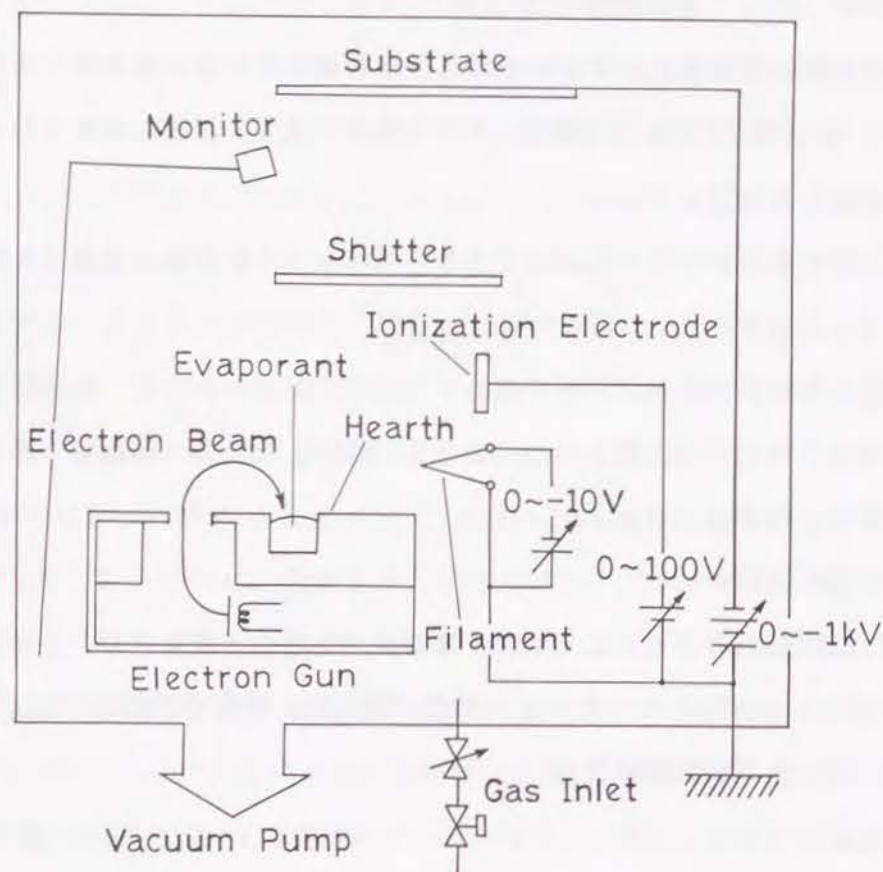


Fig. 1-2 Schematic depiction of arc discharge type high vacuum ion-plating system.

せるのに、Arのような特別なガスを使わないので、真空蒸着と同じ高真空領域で放電を起こさせることができる。この高真空中でイオン化できることがこの方法の特徴であり、高真空中で作成される膜は高純度で緻密な膜質となり、蒸発物質のイオン化率を非常に高くすることができる。イオン化率が高いことより、より低い温度で密着性の良い反応生成膜を作成することができる。

### 1. 3. 2 イオンプレーティングによるTiN被覆の問題点及び

#### イオン窒化との複合化

このように、改良の積み重ねにより、イオンプレーティング法でかなり優れた膜質のものが成膜できるようになったが、TiN被膜に焦点を絞り、現状の問題点を整理してみる。

一つは、蒸着技術の改良による、なお一層の膜質・密着力の向上である。現在、被膜内のピンホール等の欠陥、基板との密着力の向上、被膜の色調の変化法等が問題になっているが、イオン工学を含めたプラズマ技術の進歩により、少しずつ改善されていくものと考えられる。

もう一つは、コーティングされる基板側の改善である。現在、例えば基板側の前処理として、 $H_2$ やArのイオン・ボンバードによる試料表面の洗浄や還元を行ったり、Tiの中間層を緩衝層として蒸着<sup>(77)</sup>し、密着性を向上させている。また、 $N^+$ 等のイオン注入により付着力が強化されるという報告<sup>(78)(79)</sup>もある。今回、本研究では、第7章<sup>(80)</sup>において、TiN被覆の前処理としてイオン窒化処理を行い、窒化層の上にTiNが被覆された複合層の機械的性質を検討した。これは、以下のような背景による。即ち、TiN膜のようなセラミックス膜は、本来硬く脆い被膜であるため、下地が焼入れのような何らかの方法で硬化されていないと、ある程度の荷重や衝撃力により下地が塑性変形し、それに伴い被膜にクラックが発生する。そのため、耐摩耗性等の特性が必ずしも向上せず問題になっていた。この対策として、イオン窒化により安定した高硬度の硬化層を作成し、その上にTiN膜を被覆することが考えられ、さらに、その複合層は窒化層とTiN膜の各々の特徴が生かされた優れた機能性を持った表面層であると期待される。即ち、窒化層は一般に耐摩耗性・耐疲労性に優れ、TiN膜は高硬度で耐食性が良好であり、両者を合わせた複合処理により、耐摩耗性・耐疲労性・耐食性



の全ての機械的性質を向上させることが可能である。また、イオン窒化装置とTiNを被覆するイオンプレーティング装置は、蒸発源の有無が異なるだけで基本的にはよく似た構造をしており、同じ装置内で連続処理することが可能で実用的である。なお、TiN被覆の前処理としての窒化処理の効果は報告例が少なく、フィンランドの研究グループの報告<sup>(59)(60)</sup>があるが、その内容も耐摩耗性に対する効果を記したのみで、複合層の性質に関し詳細な報告はなされていない。本研究では、第7章において、試料としてSUS304鋼を用い、イオン窒化後、イオンプレーティングによるTiN被覆を行い、耐摩耗性・耐疲労性・耐食性の全ての機械的性質が未処理の試料より向上することを確認し、その有効性を示した。

#### 参 考 文 献

- (1) T. Bell, P. A. Dearnley and J. Lanagan: Phys. Ioniz. Gases, (1989), 305.
- (2) 山中久彦: イオン窒化法、日刊工業新聞社、(1976).
- (3) 枝村端郎: 機械構造用鋼のイオン軟窒化処理に関する研究、京都大学学位論文、(1980).
- (4) A. Fry: Stahl und Eisen, 43(1923), 1271.
- (5) J. Müller: U. S. Patent, 3,022,204.
- (6) D. Kunze, F. Bayer, I. W. Beyerlein: British Patent, 1,034,157.
- (7) B. Berghaus, German Patent, DPR 668,639, (1932).
- (8) B. Berghaus, German Patent, DPR 851,560, (1939).
- (9) B. Berghaus, British Patent, 508,278.
- (10) B. Berghaus: 日本国特許公報, 昭33-4405.
- (11) K. Keller: Industrie-Anzeiger, 92(1970), 1603.
- (12) F. Hombeck: Berg. Hüttenmän. Mon., 116(1971), 484.
- (13) A. U. Seybolt: Trans. AIME, 245(1969), 769.
- (14) J.-P. Lebrun, H. Michel and M. Gantois: Mém. Sci. Rev. Métall., 69(1972), 727.

- (15) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (16) G. Tibbetts, J. Appl. Phys., 45(1974), 5072.
- (17) 千早 正、浦尾亮一、吉岡振一郎: 日本金属学会誌、39(1975), 156.
- (18) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、苧野兵衛: 日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (19) 曾根 匠、山中久彦: 日本金属学会誌、41(1977), 620.
- (20) 浦尾亮一: 金属表面技術、29(1978), 477.
- (21) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (22) T. Sone, E. Tsunasawa and K. Yamanaka: Trans. JIM, 22(1981), 237.
- (23) O. Matsumoto, S. Yakura and Y. Kanzaki: DENKI KAGAKU, 50(1982), 189.
- (24) 安丸尚樹、川井若浩、高田三郎、竹下俊男: 福井工業高専研究紀要、17(1983), 103.
- (25) 曾根 匠、網沢栄二、山中久彦: 熱処理、24(1984), 316.
- (26) T. Bell, Z. L. Zhang, J. L. Lanagan and A. M. Staines: Coat. Surf. Treat. Corros. Wear Resist., (1984), 164.
- (27) Z. L. Zhang and T. Bell: Surf. Eng., 1(1985), 131.
- (28) 安丸尚樹: 福井工業高専研究紀要、19(1985), 151.
- (29) 安丸尚樹、蒲地一嘉: 日本金属学会誌、50(1986), 362.
- (30) N. Yasumaru and K. Kamachi: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, (1986), 533.
- (31) J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara, S. Kikuchi and I. Tamura: J. Mater. Sci., 21(1986), 2493.
- (32) F. EL-Hossary, F. Mohammed, A. Hendry, D. J. Fabian and Z. Szaszne-Csih: Surf. Eng., 4(1988), 150.
- (33) E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti: Metall. Sci. Technol., 6(1988), 33.
- (34) S.-P. Hannula, P. Nenonen and J.-P. Hirvonen: Thin Solid Films, 181(1989), 343.
- (35) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih: J. Appl. Phys., 66(1989), 5598.



- (36) 安丸尚樹：日本金属学会誌、54(1990), 870.
- (37) N. Yasumaru: Mater. Trans., JIM, 33(1992), 7.
- (38) 大木喬夫：熱処理、6(1990), 870.
- (39) M. L. Holtzworth and M. R. Louthan, Jr. : Corrosion, 24(1968), 110.
- (40) 蒲地一嘉、宮田節夫、衛藤正美：日本金属学会誌、33(1969), 824.
- (41) 大谷南海男、浅野 滋、藤島芳雄、山榊義和：日本金属学会誌、37(1973), 746.
- (42) 蒲地一嘉、峠 睦、中乗敬之：材料、26(1977), 322.
- (43) K. Kamachi: Trans. ISIJ, 18(1978), 485.
- (44) C. Wagner: Z. Elektrochem., 63(1959), 772.
- (45) J. Pötschke, P. M. Mathew and M. G. Flohberg: Z. Metallkde., 61(1970), 152.
- (46) B. Billon and A. Hendry: Surf. Eng., 1(1985), 114.
- (47) B. Billon and A. Hendry: Surf. Eng., 1(1985), 125.
- (48) 源馬国恭、河上 護：日本金属学会誌、52(1988), 701.
- (49) R. J. Arnett and A. Wold: J. Phys. Chem. Solids, 15(1960), 152.
- (50) 安丸尚樹：日本金属学会誌、53(1989), 866.
- (51) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed. McGraw Hill, (1958).
- (52) 土屋正行、泉山昌夫、今井勇之進：日本金属学会誌、29(1965), 427.
- (53) D. M. Mattox: Electrochem. Technol., 2(1963), 295.
- (54) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., 9(1972), 1385.
- (55) J. C. Knight, T. F. Page and I. M. Hutchings: Thin Solid Films, 177(1989), 177.
- (56) 山本 勉、蒲地一嘉：日本金属学会誌、49(1985), 120.
- (57) 鈴木 寿、松原秀彰、松尾 明、渋谷邦夫：日本金属学会誌、49(1985), 773.
- (58) 網沢栄二、稲垣賢一郎、山中久彦：金属表面技術、30(1979), 94.
- (59) E. H. Sirvio, M. S. Sulonen and H. Sundquist: Thin Solid Films, 96(1982), 93.
- (60) A. S. Korhonen, E. H. Sirvio and M. S. Sulonen: Thin Solid Films, 107(1983), 387.

- (61) 榎本祐嗣：潤滑、31(1986), 566.
- (62) 榎本祐嗣、西山文武、鴨志田 武、金田 昭、梅田一徳、山中一司、志村洋文：機械技術研究所所報、41(1987), 64.
- (63) A. Erdemir, W. B. Carter, E. I. Meletis and R. F. Hochman: Mater. Sci. Eng., 69(1985), 89.
- (64) A. Erdemir and R. F. Hochman: J. Mater. Energy Sys., 7(1985), 265.
- (65) Y. Massiani, J. Crousier, L. Fedrizzi, A. Cavalleri and P. L. Bonora: Surf. Coat. Technol., 33(1987), 309.
- (66) 黒河圭子、小平隆志、福島 誠、滝沢喜久男、今井八郎：表面技術、41(1990), 327.
- (67) 黒河圭子、小平隆志、中山佳則、滝沢喜久男、今井八郎：表面技術、41(1990), 524.
- (68) 塩沢和章、大島誠司：材料、39(1990), 927.
- (69) 塩沢和章、大島誠司：材料、39(1990), 958.
- (70) 竹田博光：セラミックコーティング、日刊工業新聞社、(1988).
- (71) 精密工学会 表面改質に関する調査研究分科会：表面改質技術（ドライプロセスとその応用）、日刊工業新聞社、(1988).
- (72) 上田重朋：NPシリーズ ドライブレーティング、槇書店、(1989).
- (73) 川下安司、中曽根正美、鈴木 明：真空、26(1983), 511.
- (74) 川下安司、中曽根正美、寺山暢之：真空、27(1984), 489.
- (75) 川下安司、中曽根正美、寺山暢之、野間正男：真空、28(1985), 464.
- (76) 川下安司、中曽根正美、小松永治：真空、29(1986), 341.
- (77) D. S. Rickerby, S. J. Bull, T. Robertson and A. Hendry: Surf. Coat. Technol., 41(1990), 63.
- (78) 斉藤一男、武井 厚、土佐正弘、吉原一紘、岩木正哉、新居和嘉：日本金属学会誌、53(1989), 393.
- (79) 斉藤一男、岩木正哉、広畑優子、山科俊郎、矢部勝昌、鈴木正昭、新居和嘉：日本金属学会誌、53(1989), 880.
- (80) 安丸尚樹：日本金属学会誌、56(1992), 104.



## 第2章 フェライト系430ステンレス鋼の イオン窒化過程

### 2.1 緒言

放電プラズマを用いた表面処理法は、従来の湿式処理法にない数々の利点を備え、産業界の幅広い分野に浸透して来ている。機械材料の分野では、1970年代よりイオン窒化の開発研究<sup>(1)-(13)</sup>が進められ、旧来の塩浴窒化・ガス窒化法と比較し、無公害・省エネルギー・省資源・窒化時間の短縮・窒化組織制御の容易性・焼鈍処理を兼用できること等の数多くの利点を持っており、ステンレス鋼に対しては、スパッタリング等の作用により、従来の方法では必要であった表面の不働態皮膜を除去する前処理が不要という特長もある。このため、現時点では、機械部品や工具・金型の窒化法として主流になってきている<sup>(14)</sup>。しかし、その研究報告例は実用特性が中心で、窒化層の全体にわたる相構成を踏まえた、窒化層の形成および成長機構を考察したものは少ない。また、窒化温度も窒化速度や表面硬度および母材側が相変態を生じない等の理由で、窒化温度が773K~873K位の実験例が多い。

今回、近年報告例が増加傾向のステンレス鋼のイオン窒化過程<sup>(5)-(8)</sup>、<sup>(11)-(13)</sup>を明らかにするために、フェライト系430ステンレス鋼に対し、813K~1003Kの広い窒化温度範囲にわたって窒化処理を行い、窒化層の深さ方向の結晶構造や窒素濃度分布の変化および相変態等に留意しながら、窒化層の形成機構を研究した。また、優先的に窒化物を形成し易いCrを含む合金鋼では、Crが窒化層先端部でクロムの窒化物を形成しながら成長するという、内部酸化とよく似た現象を示すことが知られている。内部酸化の成長過程は、理論的にも実験的にも良く調べられており<sup>(15)-(19)</sup>、内部酸化の理論を応用してこの窒化層の成長過程を解析した。内部酸化の理論の窒化過程の解析への応用は低合金鋼に対しては文献(9)(10)等いくつかあるが、高合金鋼に対しては少ない<sup>(8)</sup>。また、解析に必要な数値や得られた結果は、窒化層内ではCrがほぼ全て窒化物として析出するために、純鉄に対する窒素の拡散の文献<sup>(20)-(22)</sup>と比較した。また、この章の結果は、次章で18Cr-8Niのオーステナイト系ステンレス鋼の窒化過程と比較されている。

### 2.2 試料および実験方法

窒化用試料として、市販のSUS430鋼の丸棒（直径13mm）を用いた。Table 2-1に試料の化学組成を示す。試料は、厚さ8mmにカッターで水冷中切断後、焼鈍処理（1063K・1.8ks保持後、炉冷）を行い、さらに#1200番までエメリーペーパーで湿式研磨を施し、その後質量比80%リン酸-20%クロム酸の溶液で電解研磨を施した。なお、イオン窒化装置に入れる直前に、試料表面をアセトンで脱脂洗浄した。

Table 2-1 Chemical composition of SUS430 steel used in this work ( mass % ).

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.10	0.62	0.74	0.026	0.012	16.86

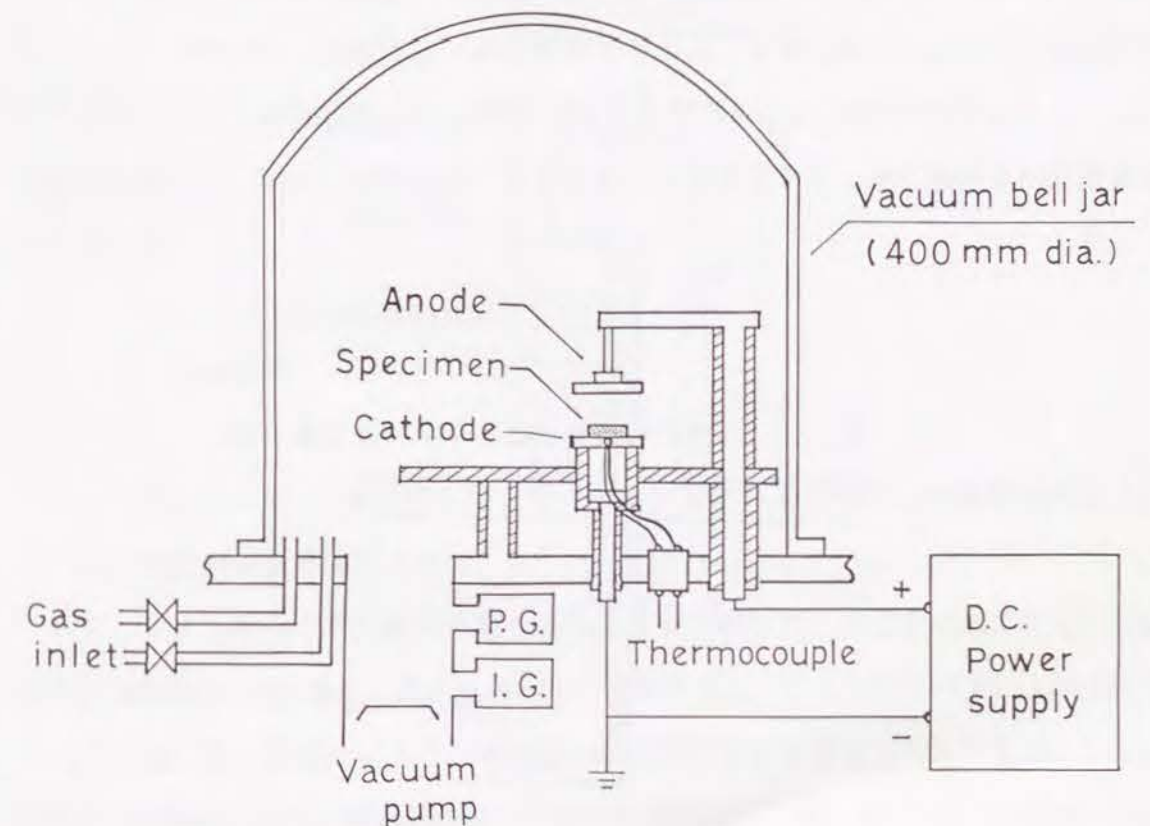


Fig. 2-1 Experimental apparatus used for ion-nitriding.



イオン窒化装置は、Fig. 2-1に示すように真空蒸着装置（ガラスベルジャー内径約400mm）を改造したものである。なお、Fig. 2-2に放電電極近傍の詳細図を示すが、電極は、陽・陰極ともにSUS304鋼（直径30mm）を用い、電極間距離30mmで実験を行った。アークが発生しないように、電極付近はマコール（セラミックス）やテフロンで絶縁を施し、試料を陰極上に置き、直流電源（許容電圧・電流；1500V・3A）を用いてグロー放電を発生させた。放電用気体として99.9%の窒素および水素ガスを用い、真空度はピラニーゲージと電離真空計で測定した。陰極上の試料はイオン衝撃により加熱されるのであって、試料温度はクロメル-アルメル熱電対で測定した。窒化の際は試料下部位置で測温するが、純鉄のイオン窒化に関する第6章でも記すように、純鉄に対し、試料表面の窒化層内に $\gamma$ 相が形成され始める温度を共析温度（863K）に等しいとして処理温度を補正した。

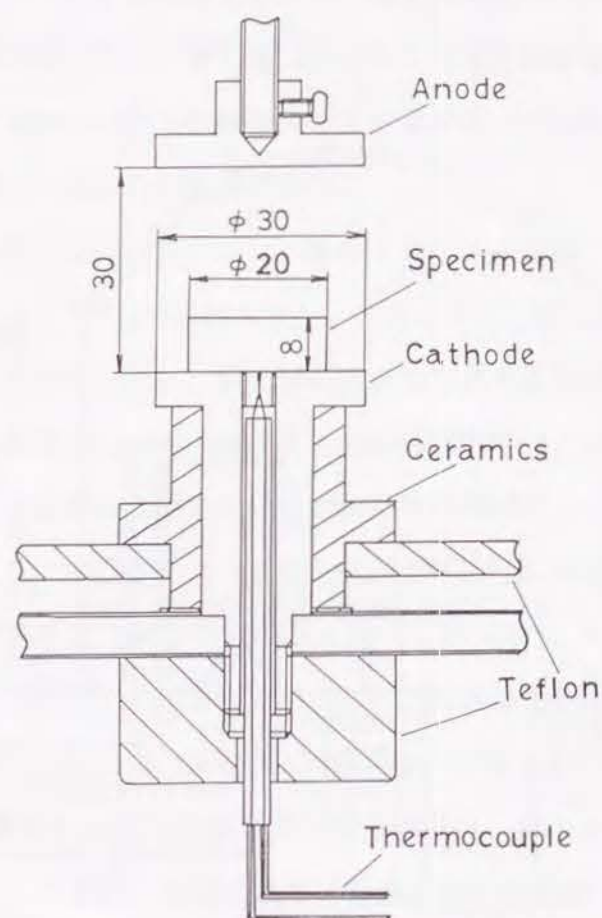


Fig. 2-2 Detailed illustration near the discharge electrodes.

イオン窒化の手順は、以下のように行った。アセトン洗浄後の試料をFig. 2-1,2のように陰極上に設置し、油回転ポンプと拡散ポンプにより約 $1.3 \times 10^{-3}$ Paまで排気した。次に、[処理室と排気系の遮断→放電用気体（数百Pa）の導入→約5秒間放電→再排気]という一連の操作を数回繰り返した後、実際の処理条件と同じ混合比・圧力の気体を導入し、0.3ks脱ガス・クリーニングのための予備放電を行った。その後再度拡散ポンプで排気後、処理条件に合わせて気体を導入し、試料温度や圧力などの変化に注意しながら放電処理を行った。なお、予備放電の0.3ksを加えた値を放電処理時間とした。窒素-水素系の放電の場合、3.6ksに数%の割合で放電中に圧力の減少が生じたが、その時は水素ガスのみを加えた。処理後の試料は、約30s以内に窒化装置より取り出し、水中に急冷した。一部の試料は、窒化時の圧力のままで炉冷した。

今回の実験条件は、以下の範囲内である。放電用気体体積混合比； $N_2 80\% + H_2 20\%$ 、圧力；665Pa、処理温度；813K・913K・1003K、処理時間；0.6~14.7ks、放電電圧；440~550V、放電電流密度；50~80A/m<sup>2</sup>。

イオン窒化後の試料は、光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡（SEM）・X線マイクロアナライザー（EPMA）・X線回折・微小硬度計等により、窒化層の表面から内部にわたる分析を行った。組織観察には、質量比6%塩化第2鉄-3%塩酸-91%エタノールの腐食液を用いた。また、窒化処理による試料の質量変化から、窒化層の平均窒素濃度を評価した。

## 2. 3 実験結果

### 2. 3. 1 窒化層形成に対する窒化時間依存性

913Kで0.6~14.7ksイオン窒化処理後、炉冷した試料を用いて、表面窒化層形成における窒化時間の影響を調べた。

まず、イオン窒化された試料を水冷しながら窒化層に対し垂直方向に切断し、樹脂埋込み後断面を#1200番まで湿式ペーパーで自動研磨し、アルミナでバフ仕上げを行った。その後、微小硬度計により、表面硬化層の硬さ曲線を測定した。荷重は、0.25N（25gf）を使用した。最表面の値だけ試料の表面から荷重0.49N（50gf）で測定した値を用いた。Fig. 2-3に、913Kで窒化処理した時の硬さ曲線の窒化時間依存性を示す。



窒化層の最高硬さは、窒化時間と共に約Hv1100から約Hv700に減少し、2.1ks処理で約Hv900である。また、窒化時間が長くなると、硬さ曲線の硬化部の硬さが、深さ方向に緩やかに減少する傾向がある。さらに、硬化部と未硬化部の境界での硬さ曲線の傾きは、処理時間が短いと急であるが、長いとやや緩やかになる。

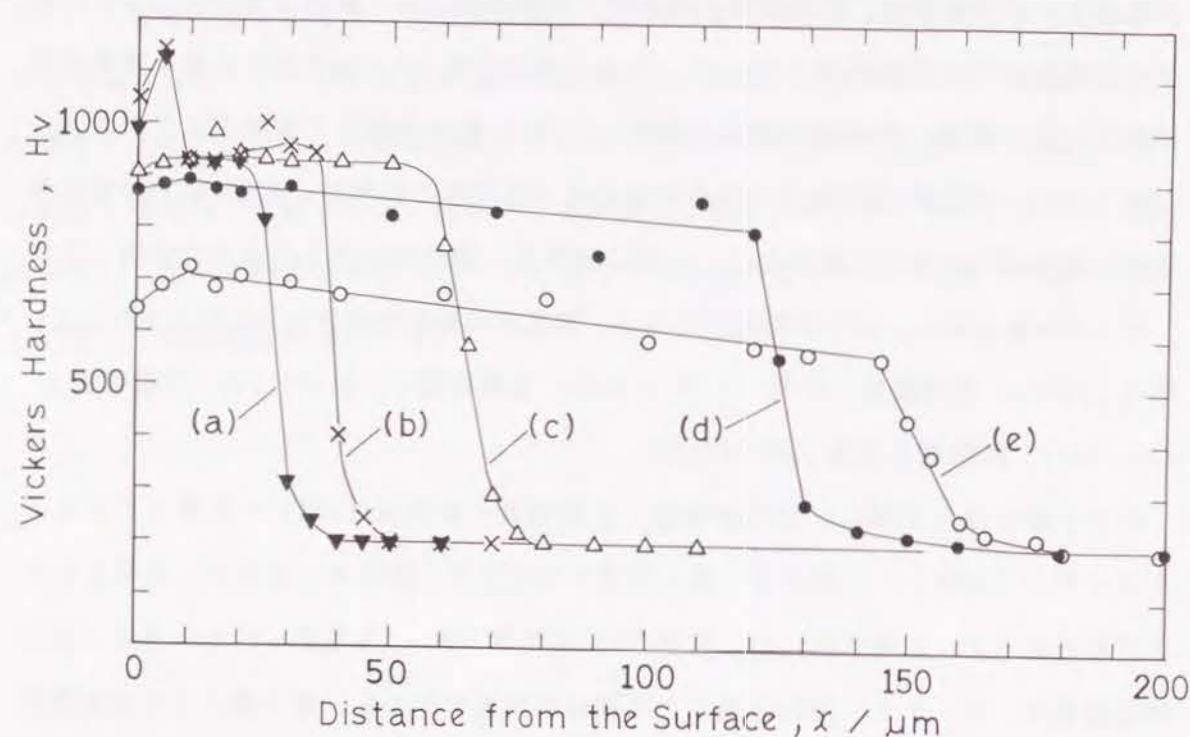


Fig. 2-3 Hardness profiles for specimens ion-nitrided at 913 K for (a) 0.6 ks, (b) 1.2 ks, (c) 2.1 ks, (d) 7.5 ks and (e) 14.7 ks.

次に、Fig. 2-4に示すように、窒化層深さEの2乗を窒化時間tに対してプロットしてみた。この図より、この窒化過程が放物線則に従い、次式が成立すると判断される。

$$E = (K_p \cdot t)^{1/2} \quad (2-1)$$

ここで、Eは窒化層厚さ、tは窒化時間、 $K_p$ は窒化層先端の成長移動の速度定数である。図中の直線(a)は、原点を通る最小自乗法により求めたものであるが、直線の傾きから速度定数を求めると、 $1.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。

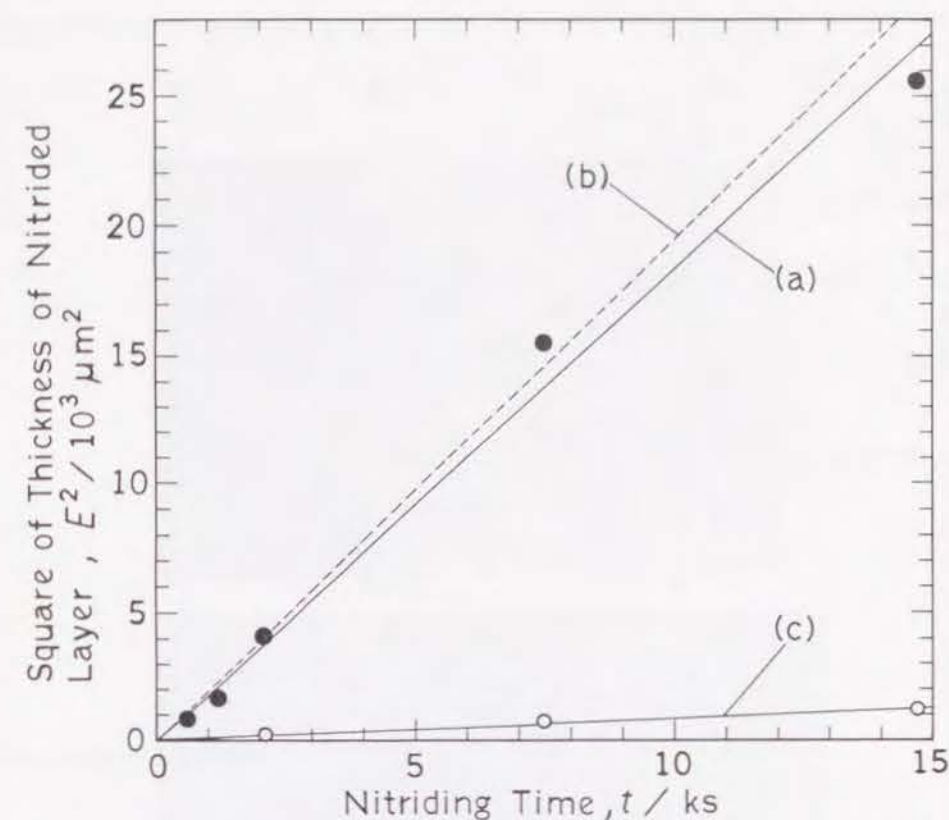


Fig. 2-4 Square of the thickness of the nitrided layer as a function of nitriding time for SUS430 steel ion-nitrided at 913 K. The line (a) and (c) were determined using the experimental data of total thickness; E and the thickness of the outer-nitriding layer;  $x$ , respectively. The line (b) was calculated according to Eq. (2-21).

### 2. 3. 2 窒化層形成に対する窒化温度依存性

813K・913K・1003Kの温度で7.5ksイオン窒化処理後、水冷した試料を用いて、表面窒化層形成における窒化温度の影響を調べた。

まず、2.3.1節で記した方法と同様に、表面硬化層の硬さ曲線を求めた。Fig. 2-5は、(a)813K、(b)913K、(c)1003Kで各々7.5ks窒化処理された試料より得られた、硬さ曲線の窒化温度依存性を示す。窒化温度が813Kから1003Kに上昇すると、窒化深さが68μmから164μmに増大するが、最高硬さは約Hv1100から約Hv600に減少する。また、窒化温度が高いと、Fig. 2-5(c)のように、硬化部の硬さが深さ方向に減少し、硬化部と未硬化部の境界での硬さ曲線の勾配も緩やかになる。この傾向は、913KでもFig. 2-3(e)のように、長時間処理を行うと発生する。



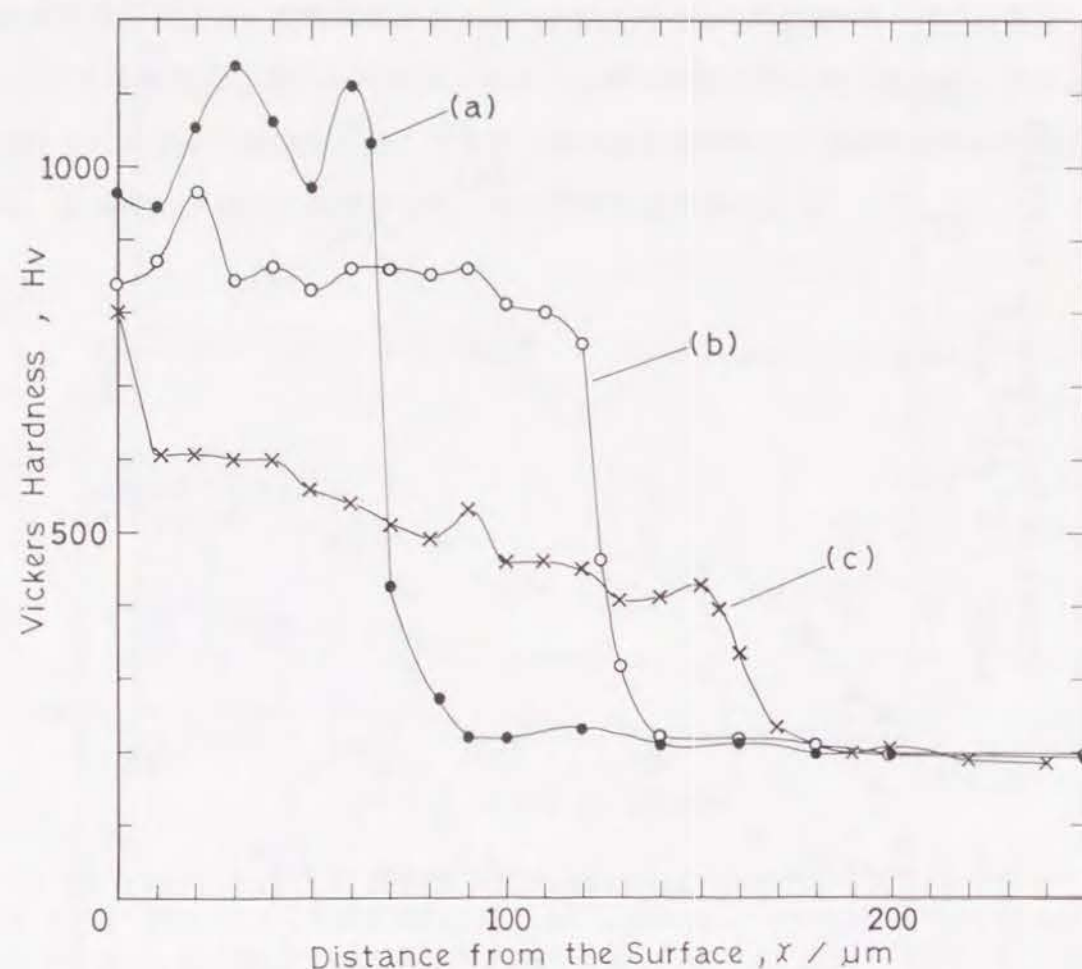


Fig. 2-5 Hardness profiles for specimens ion-nitrided at (a) 813 K, (b) 913 K and (c) 1003 K for 7.5 ks.

次に、窒化層断面の組織観察を行った。Fig.2-6(a)~(c)に、(a)813K、(b)913K、(c)1003Kで7.5ksイオン窒化処理された試料の光学顕微鏡写真を示す。黒く腐食された部分が窒化層で、窒化層先端は、試料表面にほぼ平行になっている。窒化層内部には1μm前後の白い粒状の物質が観察され、窒化温度と共にその量が増加したが、EPMA分析により、主に粒界に析出しているCrNであることがわかった。また、窒化層に隣接する未窒化部には、粒界がエッチングにより現出し、窒素が粒界を先に拡散していることがわかる。なお、813K窒化時の(a)では、粒内にクラックやすべり線状のすじ等の異常組織が観察された。例えば、Fig. 2-7は、SEMによる写真であるが、エッチング後粒内に窒素の拡散方向に多数のクラックが形成されていた。

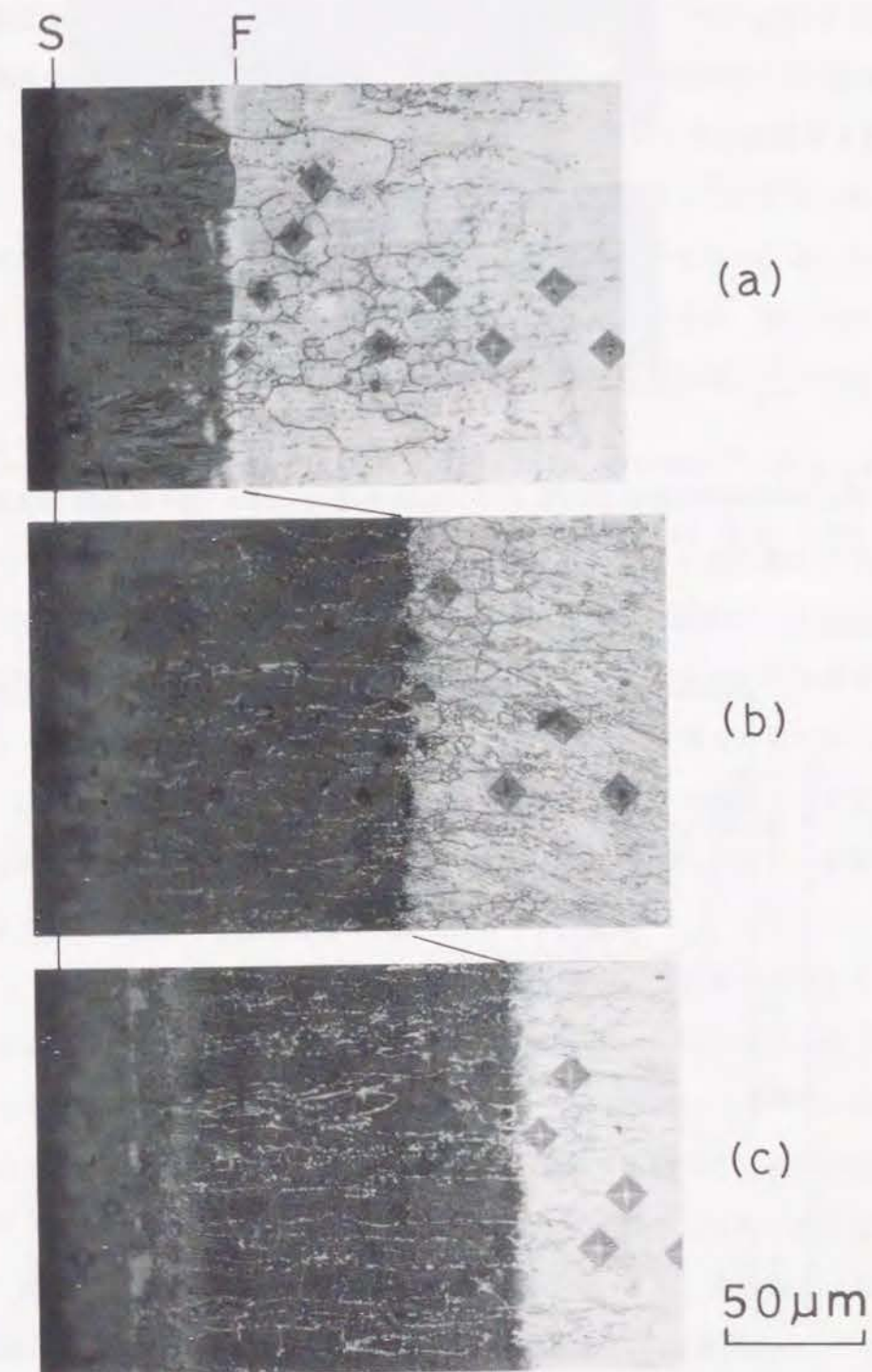


Fig. 2-6 Microstructures of specimens ion-nitrided at (a) 813 K, (b) 913 K and (c) 1003 K for 7.5 ks. S and F indicate the specimen surface and the nitriding front, respectively.



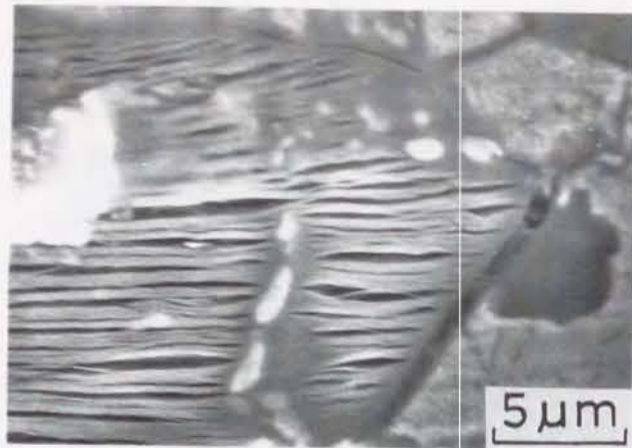


Fig. 2-7 Scanning electron micrograph of the abnormal structure formed in the nitrided layer for the specimen ion-nitrided at 813 K for 7.5 ks.

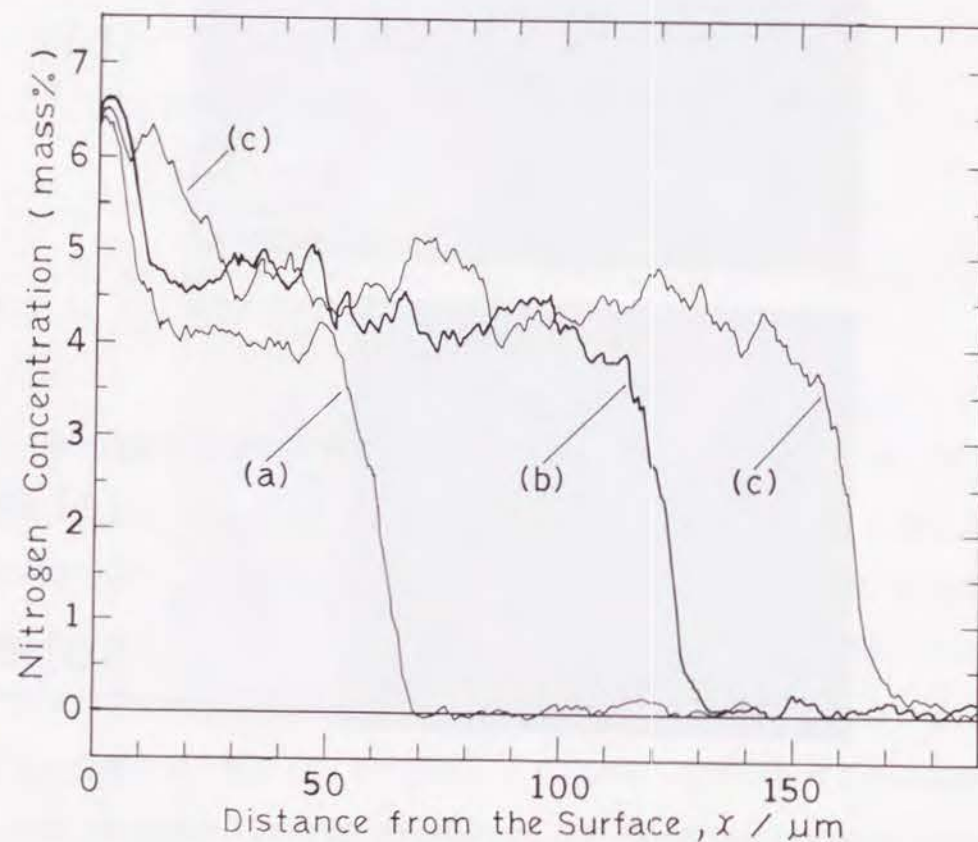


Fig. 2-8 Concentration profiles of nitrogen in specimens ion-nitrided at (a) 813 K, (b) 913 K and (c) 1003 K for 7.5 ks.

さらに、硬化層断面の  $NK_{\alpha}$  線を用いたEPMA分析により、硬化層の深さ方向の窒素濃度の分布曲線を求めた。Fig. 2-8に、(a)813K、(b)913K、(c)1003Kで7.5ksイオン窒化された試料の窒素濃度分布曲線を示す。この図の縦軸は、913K窒化時の窒化前後の質量変化より求めた窒化層の平均窒素含有量4.4mass%と、未窒化部の窒素含有量0 mass%から比例配分で決定したものである。この図より、最表面の化合物層に窒素濃度のピーク約6.5mass%があり、内部の拡散層は約5~4mass%で緩やかに減少する濃度分布を示し、窒化層先端で急に減少している。また、窒素含有量は、窒化温度によらずほぼ一定であり、Fig. 2-5の硬さ曲線の最高硬さが窒化温度の減少と共に低下する結果と異なっていた。

次に、窒化後の試料をリン酸-クロム酸系溶液で少しずつ電解研磨で除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定 (Co管球、25kV-16mA) を行い、表面窒化層の深さ方向の結晶構造の変化を調べた。Fig. 2-9に、813Kで7.5ks窒化した試料の、各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図からわかるように、最表面の化合物層は、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (図中  $\gamma'$ Nと略記する) の窒化鉄とCrNおよび母相の $\alpha$ 相で構成されており、窒化層内部は、CrNと $\alpha$ 相で構成されるようになる。 $\alpha$ 相は、窒素を固溶して半値幅が広がり、低回折角度側に移動した。格子定数を求めると、0.2875nmとなり、未窒化部の $\alpha$ 相の格子定数より約0.3%増加していた。

次に、Fig. 2-10に、913Kで7.5ks窒化した試料の、各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。最表面の化合物層は、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>NとCrNおよび母相の $\alpha$ 相で構成され、少し内部では、 $\gamma$ 相が形成される。さらに内部では、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが消滅し、CrNと $\alpha$ 相および $\gamma$ 相のみで構成される $\gamma$ 相の領域になる。 $\gamma$ 相は、窒素を固溶して低回折角度側に移動している。一番内側の領域は、CrNと $\alpha$ 相で構成されており、 $\alpha$ 相の格子定数は、813Kの時と異なり、ほぼ未窒化部の $\alpha$ 相と同じであった。また、内部ほど $\alpha$ 相の回折線の半値幅がやや小さくなり、CrNの回折線との強度比は少し大きくなった。

最後に、Fig. 2-11に、1003Kで7.5ks窒化した試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。最表面の化合物層は、 $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N( $x>3$ )<sup>(17)</sup> (図中  $\epsilon x$ と略記する) とCrNおよび $\gamma$ 相で構成される。ここで $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>Nは、 $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>Nより窒素濃度の低い窒化鉄で、第6章でも説明する。さらに内部には、 $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>Nが消滅し、CrNと $\gamma$ 相のみで構成され



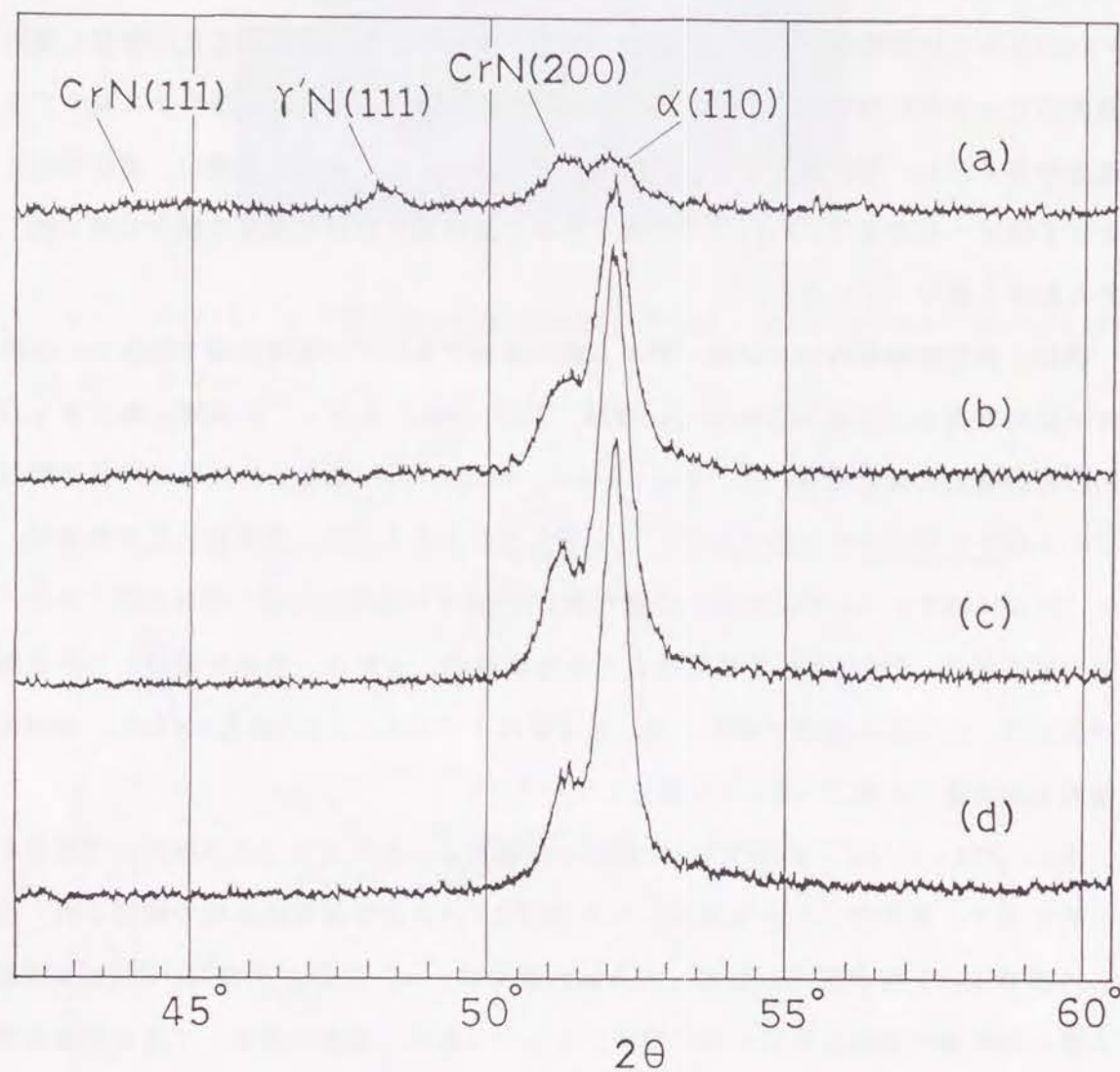


Fig. 2-9 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 813 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 14  $\mu\text{m}$ , (c) 26  $\mu\text{m}$  and (d) 45  $\mu\text{m}$ .

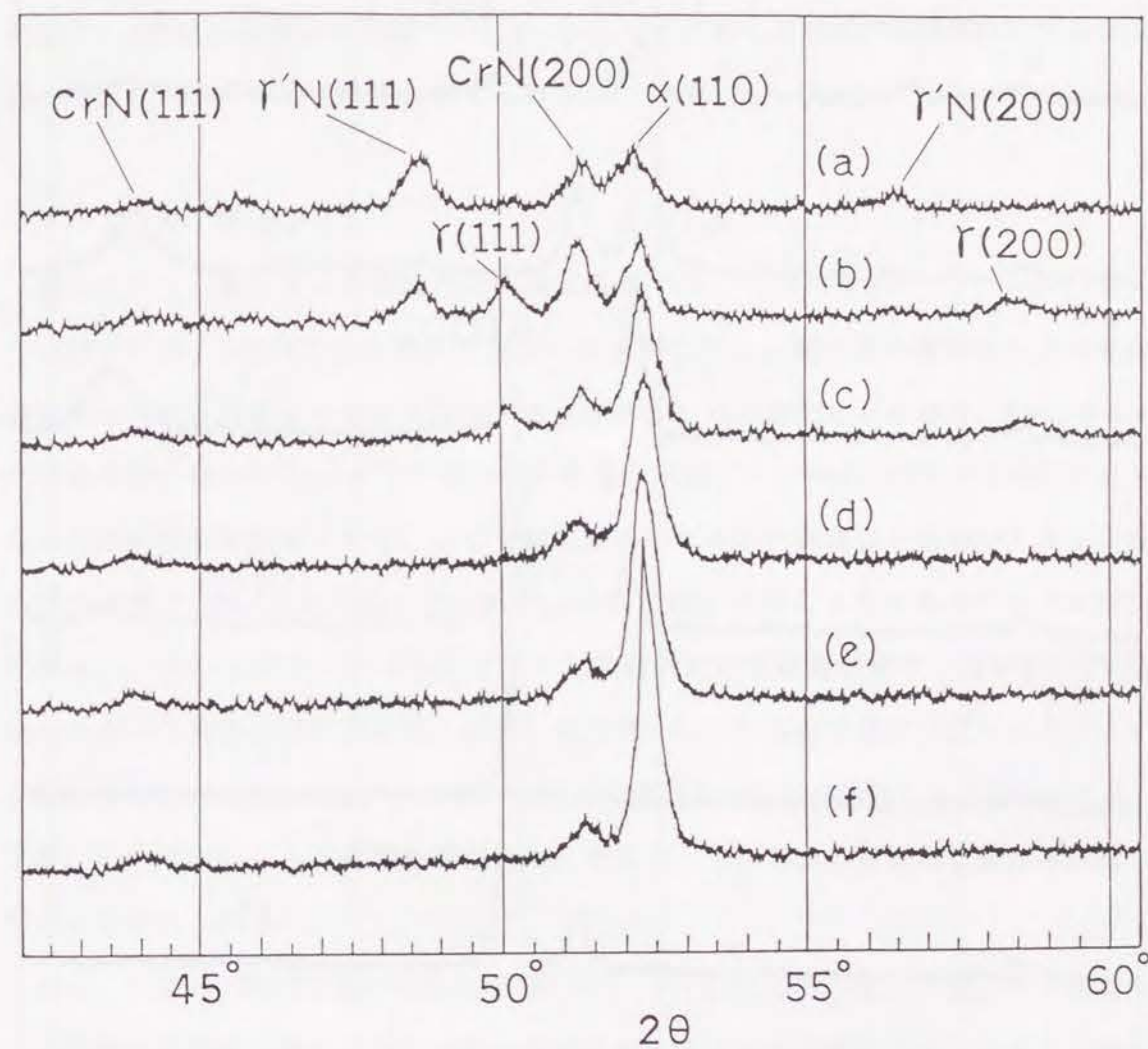


Fig. 2-10 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 913 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 12  $\mu\text{m}$ , (c) 26  $\mu\text{m}$ , (d) 60  $\mu\text{m}$ , (e) 91  $\mu\text{m}$  and (f) 118  $\mu\text{m}$ .



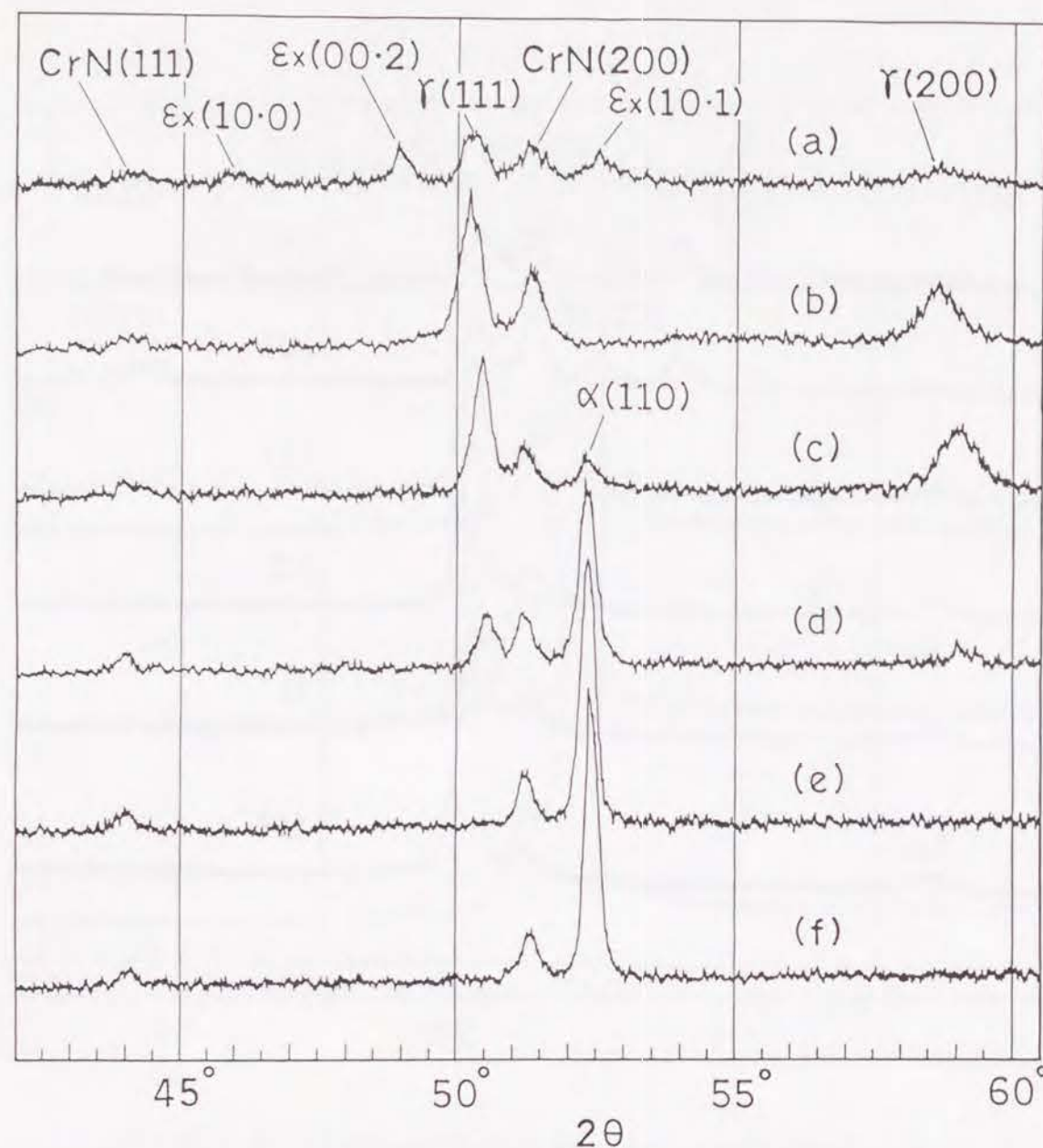


Fig. 2-11 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 1003 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 12  $\mu\text{m}$ , (c) 33  $\mu\text{m}$ , (d) 57  $\mu\text{m}$ , (e) 101  $\mu\text{m}$  and (f) 145  $\mu\text{m}$ .

る $\gamma$ 相の領域が形成される。 $\gamma$ 相の回折線は、窒素を固溶して低回折角度側に移動している。一番内側の領域はCrNと $\alpha$ 相で構成されており、 $\alpha$ 相の格子定数は未窒化部とほぼ同じで、Fig. 2-9,10と比較すると半値幅が狭い。また、 $\alpha$ 相の回折線の半値幅は、内部ほどやや小さくなり、CrNの回折線との強度比も少し大きくなっていた。さらに、CrNの回折線の半値幅も、Fig. 2-9,10と比較して小さく、CrNのひずみが少なく粒径も大きくなってきたと考えられる。

## 2. 4 考 察

### 2. 4. 1 窒化層の層構成とその形成機構

813K・913K・1003Kで窒化後、水冷された試料に対し、窒化層の層構成とその形成機構および硬さ曲線との関係を考察する。まず、813Kで窒化された場合、Fig. 2-9より、最表面には $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nを含む薄い化合物層が形成され、その内部にはCrNが形成される内部窒化の拡散層となる。ここで窒化層内の $\alpha$ 相の回折線の半値幅が大きく、また格子定数が約0.3%と大幅に増加した。 $\alpha$ 相の侵入固溶による大幅な格子定数増加の例としては、水素チャージ法による水素吸蔵時に鉄単結晶の格子定数が約0.2%増加したという報告例<sup>(23)</sup>がある。イオン窒化は、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>系の放電プラズマによるイオン衝撃のもとでの窒化であり、窒素が過飽和に固溶して格子が膨張したと考えられる。また、Fig. 2-7のように異常組織が発生したのも、この窒素の過飽和な固溶が原因していると考えられる。

次に、913Kや1003Kで窒化された場合、Fig. 2-10,11に示したように、化合物層や化合物層と拡散層の間の領域に $\gamma$ 相が形成された。これは第6章の純鉄のイオン窒化のところで詳しく説明するが、Fe-N系の状態図では、A<sub>1</sub>線が863K<sup>(20)</sup>である。これよりSUS430鋼でも、863Kに近い温度で窒化時に $\alpha$ 相から $\gamma$ 相へ逆変態し、それが冷却後も残っていると考えられる。高Cr鋼であるが、CrNの析出のため窒化層内の母相のCr固溶量はほとんどなく、純鉄-窒素系と考えて良いように思われる。 $\gamma$ 相の格子定数は、Fig. 2-10(b),(c)では約0.366nmであり、この値から純鉄における窒素含有量と格子定数の関係<sup>(20)</sup>を利用して、窒素固溶量を約2.9mass%と求めることができる。また、Fig. 2-11(b)~(d)では、 $\gamma$ 相の格子定数は約0.365~0.363nmで、同様な



計算から窒素が約2.6~1.9mass%固溶していると判断される。Fe-N系の状態図<sup>(20)</sup>より、 $\gamma$ 相は913Kで1.8~2.7mass%、1003Kで0.9~2.6mass%の窒素を固溶でき、格子定数から求めた値と大体満足する。また、Fig. 2-11(b)では $\gamma$ 相とCrNのみであるが、純鉄では2.2mass%以上の窒素濃度でMs点が室温以下になり<sup>(21)</sup>、(b)の窒素濃度約2.6mass%では $\gamma$ 相が十分安定に存在する。また、(c),(d)では、窒素濃度が2.2mass%より小さく、窒化時には $\gamma$ 相であるが、冷却時に一部 $\alpha$ 相に変態したと考えられる。

なお、Fig. 2-5の硬さ曲線で高温の窒化ほど窒化層の硬度が減少したが、これは粒内に微細に析出するCrNの粒径が大きくなり、またFig. 2-6(a)~(c)のように粒界でのCrNの析出量増加により粒内への析出量が減少し、内部ひずみが減少したためと考えられる。例えば、Fig. 2-9~11で、高温の窒化ほどCrNの回折線が明瞭になり、半値幅が減少しており、 $\alpha$ 相の半値幅も小さくなる。また、Fig. 2-3で長時間処理ほど硬度が減少したが、これも窒化温度での焼鈍効果によりCrNの粒径が増加したり粒界に析出するためと考えられる。さらに、Fig. 2-5(c)の高温窒化時には、深さ方向に少し硬度が減少した。この理由としては、CrNの回折強度や含有窒素濃度が深い位置でもそれほど変化しないのに対し、 $\alpha$ 相の回折線の半値幅が減少することより、CrNの析出量は同じでも深い位置ほど析出に時間がかかり母相に与えるひずみが少ないためと考えられる。

#### 2. 4. 2 窒化層の成長過程の解析 (内部窒化モデル)

まず、窒化層の成長過程を速度論的に考察する。Fig. 2-4に示したように、913Kの窒化温度では、窒化層の成長速度は放物線則に従い、窒素の拡散に律速されている。この時の窒化層先端の成長の速度定数  $K_p$  をTable 2-2に示す。また、813K、1003Kの窒化に対しても放物線則が成立すると考えられ、7.5ks窒化時の窒化深さ  $E$  を利用し、式(2-1)より  $K_p$  を求め、Table 2-2に記した。さらに、速度定数  $K_p$  は、一般に次式であらわされる。

$$K_p = K^* \cdot \exp(-Q_k/RT) \quad (2-2)$$

ここで、 $K^*$  は定数、 $Q_k$  は窒化層先端の成長移動の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は窒化温度である。(2-2)式の関係より、温度の逆数に対し  $K_p$  の対数をプロッ

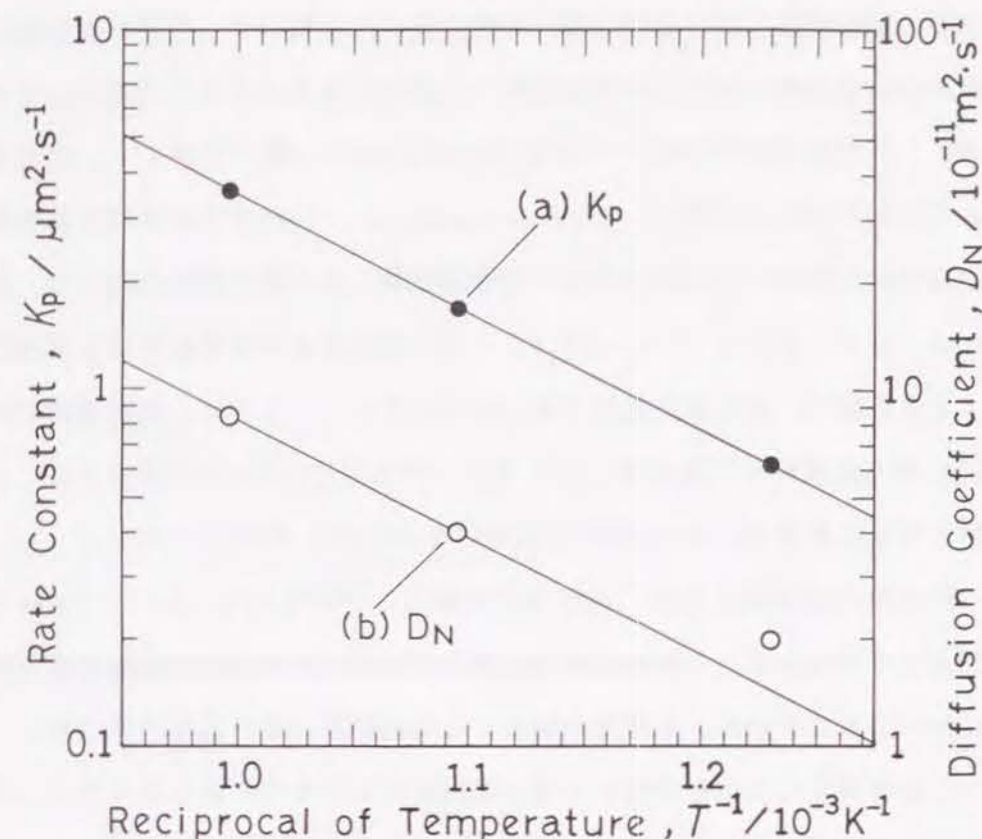


Fig. 2-12 Temperature dependence of (a)  $K_p$ ; the rate constant for penetration of the nitriding front and (b)  $D_n$ ; the diffusion coefficient of nitrogen in the internal-nitriding layer of SUS430 steel.

ト(アレニウスのプロット)したのが、Fig. 2-12である。この図の傾きより  $Q_k$  を求めると、62kJ/molとなる。 $\alpha$ -Feの窒素の拡散の活性化エネルギー  $Q$  としては、1023~1146Kのガス窒化の実験から求められた実験値が報告されている<sup>(22)</sup>。その値は79.1 kJ/molで、今回得られた値はこれと比較して約20%ほど小さいが、イオン窒化の方がガス窒化より窒化速度が速いことなどを考えると、十分許容される範囲内である。

このように放物線則が成立することより、今回のイオン窒化は、母材内の窒素の拡散過程によって支配されていることがわかる。そこで窒化層内の窒素の拡散係数を、以下のように求めてみる。

一般に鉄合金を窒化した場合、母材中に窒素と窒化物を形成し易いCrやTi等の合金元素が含まれている時は、窒化層の先端付近でこれらが窒化物を優先的に形成しながら窒化層の先端が進行するため、内部酸化<sup>(15)-(19)</sup>と類似した現象となる。この内



部窒化現象の解析例は、高合金鋼は低合金鋼に比べて少ないが、今回の実験結果は、SUS430鋼の高Cr合金鋼に対し、内部窒化として解析することの妥当性を示している。すなわち、(1) 内部窒化が進行している拡散層がCrNと $\alpha$ 相で構成され、窒化層の先端付近からCrNが形成されている (Fig. 2-9, 10, 11)。 (2) 硬さ曲線は拡散層部ではほぼ一定か緩やかに減少する程度であり、拡散層先端で急に母材硬さに低下し、拡散層の境界がはっきりしている (Fig. 2-3, 5)。 (3) 窒素濃度分布曲線が拡散層部で緩やかに減少する程度で、窒化層先端部で急に低下している。さらに、拡散層内の窒素濃度が今回の窒化温度範囲ではほぼ一定であり、窒化層内のCrが全てCrNとなったと仮定した時の理論窒素濃度4.4mass%に近い値になっている (Fig. 2-8)。

次に、内部酸化の理論による、内部窒化の解析モデルを示す。J. Pötschke<sup>(18)</sup>は、Wagner<sup>(15)</sup>やMaak<sup>(16)</sup>の解析に基づいて、内部酸化層および外部酸化層の形成する場合について論じている。本研究の場合、この内部酸化層を窒素の拡散層に、外部酸化層を化合物層または化合物層に $\gamma$ 相の領域を加えたものに置き換えて、この理論的取扱法を応用する。

Fig. 2-13に、内部窒化過程中的ある窒化時間 $t$ における、窒素濃度とCr等の溶質濃度の分布状態を模式的に示す。この図において、 $x$ が最表面からの距離、 $x$ が外部窒化層の厚さ、 $E$ が最表面から拡散層先端までの窒化層全厚さ、 $N_s$ が内部窒化層表面での固溶窒素濃度(モル分率)、 $C_0$ が内部窒化前の溶質元素の濃度(モル分率)、 $N_x$ 、 $C_x$ が $x$ の位置での窒素および溶質濃度である。

内部窒化層を通る窒素の拡散およびCr等の溶質元素の拡散は、Fickの第2法則より次式で与えられる。

$$\frac{\partial N_x}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 N_x}{\partial x^2} \quad \text{for } x \leq x \leq E \quad (2-3)$$

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} \quad \text{for } E \leq x \quad (2-4)$$

ここで、 $D_N$ 、 $D_C$ は、各々内部窒化層中の窒素の拡散係数および合金中の溶質元素の拡散係数、 $t$ は窒化時間である。

境界条件は、次式で与えられる。

$$N_x = 0 \quad \text{for } x \geq E, \quad t > 0 \quad (2-5)$$

$$N_x = N_s \quad \text{for } x = x, \quad t > 0 \quad (2-6)$$

$$C_x = 0 \quad \text{for } x \leq E, \quad t > 0 \quad (2-7)$$

$$C_x = C_0 \quad \text{for } x \geq 0, \quad t = 0 \quad (2-8)$$

(2-3, 4)の拡散方程式を(2-5~8)の境界条件の下で解くと、 $N_x$ 、 $C_x$ は次のように表わされる。

$$N_x = N_s \left\{ \frac{\text{erf}(\gamma) - \text{erf}[x / 2(D_N t)^{1/2}]}{\text{erf}(\gamma) - \text{erf}[x / 2(D_N t)^{1/2}]} \right\} \quad (2-9)$$

$$C_x = C_0 \left\{ 1 - \frac{\text{erfc}[x / 2(D_C t)^{1/2}]}{\text{erfc}(z)} \right\} \quad (2-10)$$

ここで、 $\text{erf}$ は誤差関数、 $\text{erfc}$ は余誤差関数を意味し、 $\gamma$ 、 $z$ は次式で表わされる。

$$\gamma = \frac{E}{2(D_N t)^{1/2}} \quad (2-11)$$

$$z = \frac{E}{2(D_C t)^{1/2}} \quad (2-12)$$

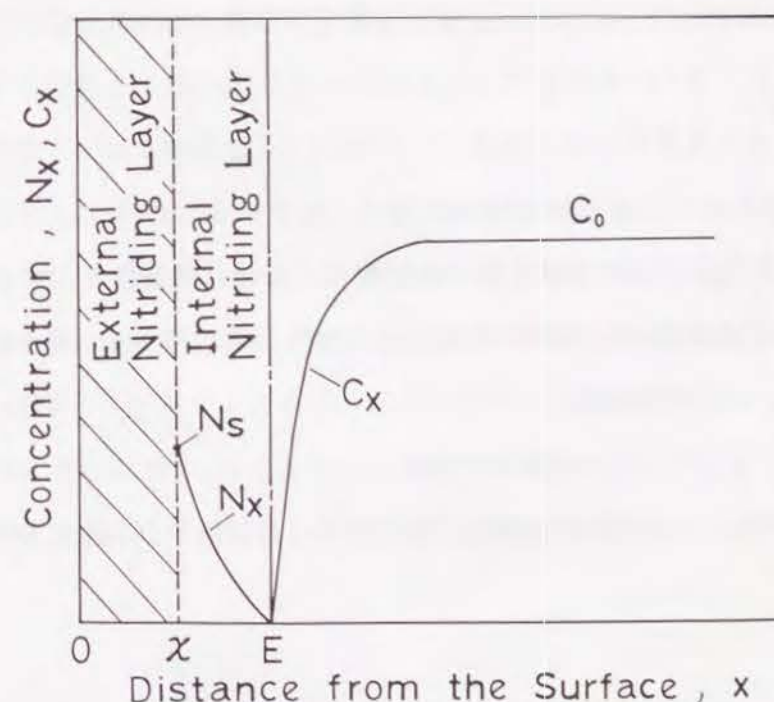


Fig. 2-13 Concentration profiles for the nitrogen and solute atom C in the outer and internal nitriding layers.



$x = E$  の窒化層先端では、形成される窒化物が  $CN_\nu$  ( $\nu$  は、窒化物の窒素原子と溶質原子 C とのモル比) で表わされるとすると、窒素の流れ込む量は、溶質元素 C の流れ込む量の  $\nu$  倍大きくなるため、Fick の第 1 法則を考慮して、窒化層先端では次の式が成立する。

$$\lim_{dx \rightarrow 0} \left\{ \nu D_C \left( \frac{\partial C_x}{\partial x} \right)_{x=E+dx} + D_N \left( \frac{\partial N_x}{\partial x} \right)_{x=E-dx} \right\} = 0 \quad (2-13)$$

(2-9, 10) を (2-13) に代入して整理すると、

$$\frac{N_s}{\nu C_0} = \frac{\exp(\gamma^2) \{ \operatorname{erf}(\gamma) - \operatorname{erf}[\chi / 2(D_N t)^{1/2}] \} (D_N / D_C)^{1/2}}{\exp(z^2) \cdot \operatorname{erfc}(z)} \quad (2-14)$$

ここで、次式を仮定する。

$$\gamma = E / 2(D_N t)^{1/2} \ll 1 \quad (2-15)$$

この条件より、以下のような近似式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(\gamma) &\approx 2\gamma / \pi^{1/2} \\ \operatorname{erf}[\chi / 2(D_N t)^{1/2}] &\approx \chi / (\pi D_N t)^{1/2} \\ \exp(\gamma^2) &\approx 1 \end{aligned} \quad (2-16)$$

(2-16) を (2-14) に代入し、(2-12) を用いて整理すると、

$$N_s D_N = \nu C_0 \cdot \frac{E(E - \chi)}{2 t F(z)} \quad (2-17)$$

$$\text{ここで、} F(z) = \pi^{1/2} \cdot z \cdot \exp(z^2) \cdot \operatorname{erfc}(z) \quad (2-18)$$

$F(z)$  は、溶質元素 C の内部窒化層への拡散による濃化の程度を示すパラメータであり、溶質元素 C の拡散が、窒素の拡散に比し無視し得る程小さい場合、 $z \gg 1$  となり、次のように近似される。

$$F(z) \approx 1 \quad \text{for } z \gg 1 \quad (2-19)$$

多くの合金においてこの条件は満足され、式 (2-17) は以下のように表わされる。

$$E(E - \chi) = \frac{2 N_s D_N}{\nu C_0} t \quad (2-20)$$

さて、本研究の場合は、Cr が窒化層先端付近で  $CrN$  として析出しながら窒化層が進行するが、EPMA 分析により Cr の濃化が生じていないことが確認され、(2-19) の条件式

が成立する。そこで (2-20) 式を用いて、以下に記されているように、Fig. 2-5~11 において窒化層が分析された、813・913・1003K で 7.5ks 窒化された試料に対し、 $D_N$  を求めてみた。計算に用いた  $E$ 、 $\chi$ 、 $N_s$  は、Table 2-2 に示す。ただし、 $\chi$  としては化合物層と  $\gamma$  相の領域を加えた厚さとし、 $\nu$  は X 線回折で  $Cr_2N$  が確認されないため  $CrN$  のみ析出されるとして、 $\nu = 1$  とした。また、 $N_s$  は、 $\alpha$ -Fe 中の窒素の固溶限度<sup>(20)</sup>  $N_L$  に等しいとし、用いた  $N_L$  の値も Table 2-2 中に示した。計算された  $D_N$  の値と  $\alpha$ -Fe 中の拡散係数の値<sup>(22)</sup>  $D_{No}$ 、および  $D_N$  と  $D_{No}$  の比を Table 2-3 に示す。 $D_{No}$  の値は、先述の Q と同じ文献<sup>(22)</sup> で、1023~1146K のガス窒化の実験から求められた実験式に代入して得られたものである。今回の 913K や 1003K のイオン窒化時に得られた  $D_N$  は、 $D_{No}$  より少し大きくなり、813K ではその差が大きくなる。 $D_N$  が  $D_{No}$  より大きくなる理由としては、窒化方法がガス窒化と今回のイオン窒化で異なり窒化温度も異なること、さらに、 $D_N$  は窒化物粒子が存在している中での窒化層内の拡散係数であり、拡散状況が両者で異なることが原因となっている。

また、 $D_N$  も Fig. 2-12(b) にプロットし、913K と 1003K の  $D_N$  の 2 点を通る直線の傾きから Q を求めると、65kJ/mol となり、先述の  $K_p$  の値より求められた  $Q_k$  とほぼ等しくなった。813K 窒化時の  $D_N$  は、 $D_{No}$  との比が他の窒化温度時より大きくなっていたが、この図でも直線から高い側になっている。この原因を、Fig. 2-9 の X 線回折で、 $\alpha$  相の格子定数が約 0.3% 膨張し、Fig. 2-7 で異常組織が観察されたことから、過飽和に窒素が固溶しているためと考え、Fig. 2-12 の (b) 直線上にのるための窒素濃度  $N_s$  を求めてみた。その結果、 $N_s$  は  $3.6 \times 10^{-3}$  (0.09mass%) となり、813K での  $\alpha$ -Fe 中の固溶限度の約 1.4 倍固溶していたことになる。 $\alpha$ -Fe 中の窒素の最大固溶限度は、863K で 0.1mass%<sup>(20)</sup> であり、これより小さいがかなり固溶されていることになる。

最後に、今回得られた  $D_N$  をもとに、 $E$  の値の時間変化を計算し、913K 窒化の場合を Fig. 2-4 中に点線 (b) で示した。その際、(2-20) 式を変形して、次式より  $E$  を求めた。

$$E = \frac{\chi}{2} + \left( \left( \frac{\chi}{2} \right)^2 + \frac{2 N_s D_N}{\nu C_0} t \right)^{1/2} \quad (2-21)$$



Table 2-2 Values of the rate constant for penetration of the nitriding front,  $K_p$ , total thickness of the nitrided layer,  $E$ , the thickness of the outer-nitriding layer,  $x$ , the solubility limit<sup>(20)</sup> of nitrogen in  $\alpha$ -Fe,  $N_L$ , and the concentration of dissolved nitrogen at the surface of the internal-nitriding layer,  $N_s$ , at temperatures of 813 K, 913 K and 1003 K, respectively.  $E$  and  $x$  were measured for the nitriding time of 7.5 ks.

Temp. (K)	$K_p$ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )	$E$ ( $\mu\text{m}$ )	$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_L^{(20)}$ (mass%)	$N_s^{(20)}$ (mole frac.)
813	0.62	68	3	0.064	$2.6 \times 10^{-3}$
913	1.8	125	28	0.09	$3.6 \times 10^{-3}$
1003	3.6	164	60	0.06	$2.4 \times 10^{-3}$

Table 2-3 Values of nitrogen diffusion coefficient in the internal-nitriding layer,  $D_N$ , nitrogen diffusion coefficient in  $\alpha$ -Fe<sup>(22)</sup>,  $D_{NO}$ , and the ratio of  $D_N$  to  $D_{NO}$  at temperatures of 813 K, 913 K and 1003 K, respectively.

Temp. (K)	$D_N$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_{NO}^{(22)}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_N/D_{NO}$
813	$2.0 \times 10^{-11}$	$6.4 \times 10^{-12}$	3.1
913	$4.0 \times 10^{-11}$	$2.6 \times 10^{-11}$	1.5
1003	$8.5 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-11}$	1.4

ただし、 $x$ は放物線則に従うとし、次式のようにおく。

$$x = (k_x t)^{1/2} \quad (2-22)$$

ここで、 $k_x$ は $x$ の速度定数であるが、Fig. 2-4(c)に示すように $x$ の実測値の2乗を窒化時間に対しプロットし、最小自乗法で求められた直線の傾きから求めた。得られた値は $k_x = 8.8 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$ であり、これらの式で計算したFig. 2-4の(b)は、実測値の(a)より若干大きい、大体 $E$ の時間変化を近似していると判断される。

## 2.5 結 言

フェライト系430ステンレス鋼に対し、体積比 $N_2 80\% + H_2 20\%$ の混合ガス665Paを用いて、813K・913K・1003Kの温度でイオン窒化し、窒化後水冷（一部炉冷）した場合、以下のような結論を得た。

(1) 813K~1003Kの窒化では、高温ほど窒化層厚さが増加したが、最高硬さは、Hv 1100からHv600に低下した。

(2) 窒化後の組織観察より、粒界にCrNの析出物が観察され、窒化温度と共に増加した。また、813K窒化時に粒内にクラック等の異常組織が観察された。

(3) 窒化層内の窒素濃度分布は、窒化温度によらず、内部拡散層では5~4mass%の範囲で深さ方向に緩やかに減少し、窒化層先端で急に低下する分布を示した。また、この濃度は、Crが全てCrNになった時の窒素濃度4.4mass%に近い。

(4) 813K窒化の場合は、最表面の化合物層と内部のCrNと $\alpha$ 相による拡散層で構成される。 $\alpha$ 相の格子定数は、窒素を固溶して約0.3%増加した。913Kや1003K窒化の場合は、化合物層と内部拡散層の間に $\gamma$ 相が形成された。CrNは、窒化層先端付近まで形成されていた。

(5) 窒化層の成長過程は、放物線則に従い、窒化層先端の成長移動の速度定数から求められた活性化エネルギーは、64kJ/molとなった。これは、 $\alpha$ -Fe中の窒素の拡散の活性化エネルギーの報告値<sup>(22)</sup>より約20%小さい。

(6) 拡散層の先端付近でCrNが形成されながら窒化層が成長するという内部窒化の現象に対し、内部酸化の理論を応用し拡散層内の窒素の拡散係数を求めると、 $\alpha$ -Feに対する窒素の拡散係数の報告値<sup>(22)</sup>より少し大きくなった。



## 参 考 文 献

- (1) A. U. Seybolt: Trans. AIME, 245(1969), 769.
- (2) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (3) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、芋野兵衛: 日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (4) 曾根 匠、山中久彦: 日本金属学会誌、41(1977), 620.
- (5) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (6) T. Bell, Z. L. Zhang, J. L. Lanagan and A. M. Staines: Coat. Surf. Treat. Corros. Wear Resist. (1984), 164.
- (7) Z. L. Zhang and T. Bell: Surf. Eng., 1(1985), 131.
- (8) J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara, S. Kikuchi and I. Tamura: J. Mater. Sci., 21(1986), 2493.
- (9) J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.
- (10) H. Miyamura, J. Takada, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.
- (11) E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti: Metall. Sci. Technol., 6(1983), 33.
- (12) S.-P. Hannula, P. Nenonen and J.-P. Hirvonen: Thin solid Films, 181(1989), 343.
- (13) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih: J. Appl. Phys., 66(1989), 5598.
- (14) 大木喬夫: 熱処理、6(1990), 870.
- (15) C. Wagner: Z. Elektrochem., 63(1959), 772.
- (16) F. Maak: Z. Metallkde., 52(1961), 545.
- (17) R. A. Rapp: Corrosion, 21(1965), 382.
- (18) J. Pötschke, P. M. Mathew and M. G. Flohberg: Z. Metallkde., 61(1970), 152.
- (19) 高田 潤: 内部酸化した分散強化型合金の高温変形に関する研究、京都大学学位論文、(1981).
- (20) V. G. Paranjpe, Morris Cohen, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. AIME, 188(1950), 261.
- (21) 土屋正行、泉山昌夫、今井勇之進: 日本金属学会誌、29(1965), 427.
- (22) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 1604.
- (23) 蒲地一嘉、浜本 栄、牟田正和: 日本金属学会誌、36(1972), 705.

## 第3章 オーステナイト系304ステンレス鋼のイオン窒化過程

### 3.1 緒 言

イオン窒化法とは、 $N_2-H_2$ 系の放電プラズマを用いた機械材料の表面処理法であり、耐摩耗性・耐疲労性・耐食性の向上を目的にして、1970年代より研究開発がなされている<sup>(1)-(15)</sup>。従来の塩浴窒化やガス窒化法<sup>(16)-(18)</sup>に比べ多くの利点を持ち、現在では、一部の大量生産品を除き、窒化処理法の主流になってきている<sup>(19)</sup>。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性材料として広く使用されているが、表面硬度が低く、耐摩耗性・耐かじり性・耐疲労性等が問題になることも多い。この対策として、スパッタリング等の作用により、従来の方法では必要であった表面の不動態皮膜を除去する前処理が不要で、簡便なイオン窒化処理が適当である。このため、ステンレス鋼のイオン窒化処理が応用されてきているが、窒化時にCrがクロム窒化物として析出し、Crの固溶量が減るため耐食性が劣化し、使用環境の状況によっては問題になっていた。この耐食性を劣化させない窒化法の開発を目指した研究が近年多くなされてきており<sup>(8)(12)-(15)</sup>、本論文でも第4章の低温窒化と第7章の窒化+TiN被覆の複合表面処理のところでとりあげている。

オーステナイト系ステンレス鋼でもう一つ興味深いのは、以下の理由から窒化層の成長過程を解析するのがかなり困難になっていることである。すなわち、窒化速度の窒化温度依存性が、第2章のフェライト系ステンレス鋼のように単調にならず、873~923Kを境に異常な挙動を示すことと、窒化時に拡散層内に $\alpha$ 相が形成され、相変態を伴うことである。これらの理由のため、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化層の形成および成長機構の定性的な研究は多いが<sup>(2)(6)-(8)(16)-(18)</sup>、広い温度範囲にわたって成長過程を定量的に報告した例はない。

今回、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、823~1018Kの温度範囲に対してイオン窒化処理を行い、窒化層の深さ方向の結晶構造や窒素濃度分布の変化および相変態等に留意しながら、窒化層の形成機構を研究した。また、優先的に窒化物を形成し易いCrを含む合金鋼では、Crが窒化層先端部でクロム窒化物を形成しながら成長す



るという、内部酸化とよく似た現象を示すことが知られている。内部酸化の成長過程は、理論的にも実験的にも良く調べられており<sup>(20)・(21)</sup>、内部酸化の理論を応用してこの窒化層の成長過程を解析した。内部酸化の理論の窒化過程の解析への応用は、低合金鋼に対してはいくつかあるが<sup>(10)・(11)</sup>、高合金鋼に対しては少ない<sup>(9)</sup>。今回の解析結果において、拡散層内に形成される $\alpha$ 相内の窒素の拡散が窒化層の成長速度を決定しているとみなし、これらの窒化温度範囲にわたる窒化層の成長過程を定量的に統一的に説明している。

### 3.2 試料および実験方法

試料は酸洗いされた市販のSUS304鋼の丸棒（直径20mm）を用いた。Table 3-1に試料の化学組成を示す。試料は、厚さ8mmに水冷しながらカッターで切断後、1323Kで3.6ks溶体化処理後酸洗し、さらに#1200番までエメリー研磨した後、質量比80%リン酸-20%クロム酸の溶液で電解研磨を施した。なお、イオン窒化装置に入れる直前に、試料表面をアセトンで脱脂洗浄した。

次に、イオン窒化装置および窒化の手順に関しては、第2章に詳細に記述してあるので省略する。なお、イオン窒化後の試料は、約30s以内に窒化装置より取り出し、水中に急冷した。一部の試料は、窒化時の圧力のままで炉冷した。また、今回の実験条件は、以下の範囲内である。放電用気体体積混合比； $N_2$ 80%+ $H_2$ 20%、圧力；665 Pa、処理温度；823~1018K、処理時間；2.1~14.7ks、放電電圧；440~550V、放電電流密度；50~80A/m<sup>2</sup>。

Table 3-1 Chemical composition of SUS304 steel used in this work ( mass % ).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co
0.056	0.53	1.81	0.037	0.025	8.26	18.36	0.18	0.43	0.17

イオン窒化後の試料は、光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡(SEM)・X線マイクロアナライザー(EPMA)・X線回折・微小硬度計等により、窒化層の表面から内部にわたる分析を行った。組織観察には、質量比6%塩化第2鉄-3%塩酸-91%エタノールの腐食液を用いた。また、窒化処理による試料の質量変化から、窒化層の平均窒素濃度を評価した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 窒化速度の異常温度依存性

823~1018Kの温度で7.5ksイオン窒化された試料を用いて、表面窒化層の成長速度に対する窒化温度の影響を調べた。

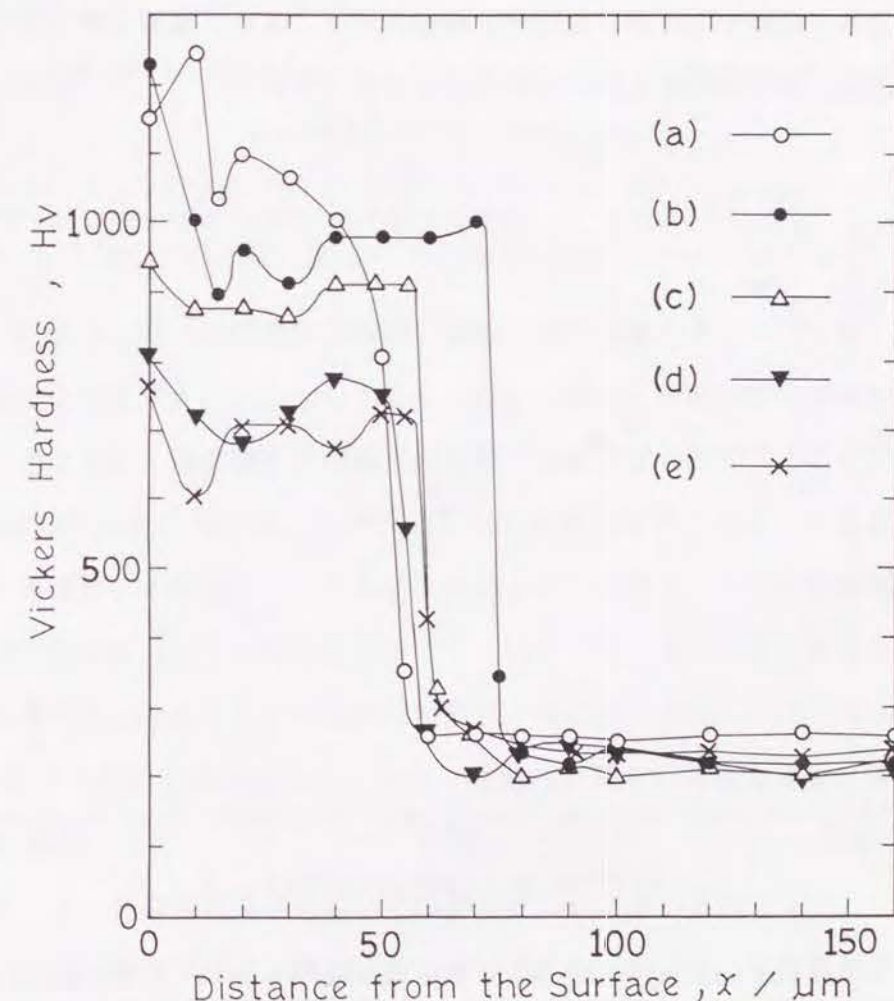


Fig. 3-1 Hardness profiles for specimens ion-nitrided at (a) 823 K, (b) 863 K, (c) 903 K, (d) 973 K and (e) 1018 K for 7.5 ks.



まず、2.3.1.節で記した方法と同様に、表面硬化層の硬さ曲線を求めた。Fig.3-1は、(a)823、(b)863K、(c)903K、(d)973K、(e)1018Kで各々7.5ks窒化処理された試料より得られた、硬さ曲線の窒化温度依存性を示す。この図より、窒化温度の上昇と共に、窒化層の硬度は低下するが、窒化深さは(b)の863Kが最高という複雑な挙動を示す。

この関係をもう少しわかり易く説明するために、第2章におけるフェライト系430ステンレス鋼の7.5ks窒化された試料に対する結果と比較してみた。まず、Fig. 3-2は、最表面の化合物層を除いた窒化層内の拡散層領域の最高硬さの、窒化温度に対する変化を示している。CrNの微細析出が硬度上昇の原因であるが、SUS304鋼(18Cr-8Ni)とSUS430鋼(17Cr)は、Crの含有量が似ているため、硬さ曲線の温度変化もSUS430鋼の方がHv50ほど若干低目になるが、ほぼ同じ傾向を示す。また、温度上昇に対し、硬度が減少するのは、窒化物の粗大化が主な原因と考えられる。

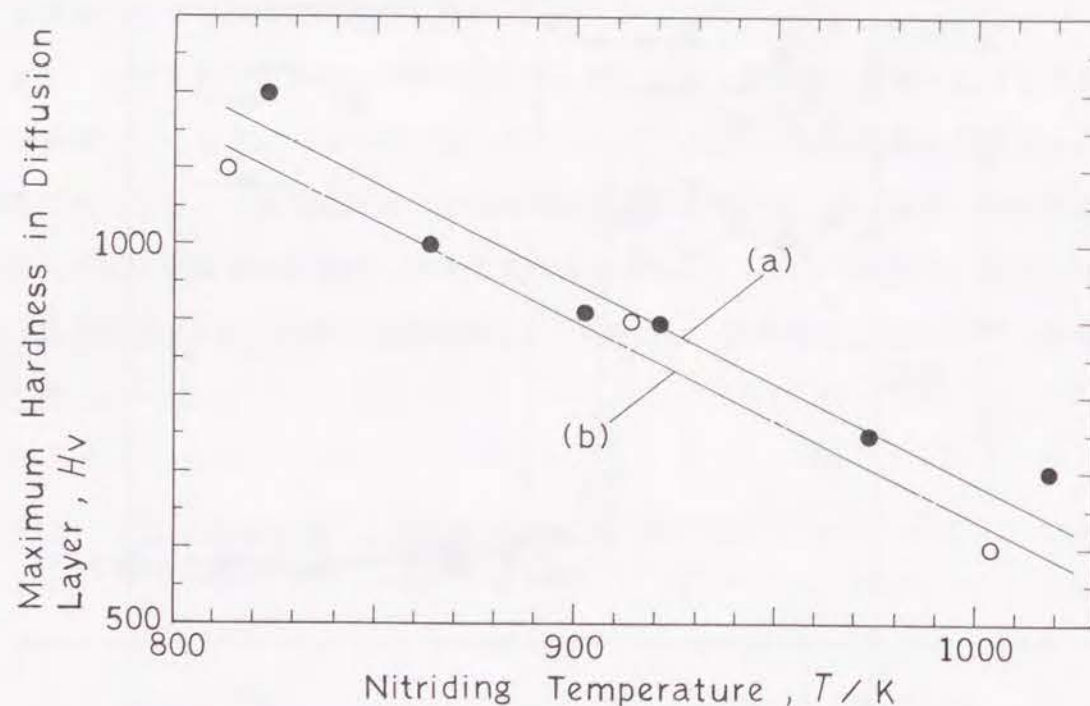


Fig. 3-2 Variation of maximum hardness in the diffusion layer with nitriding temperature for (a) SUS304 steel ion-nitrided for 7.5 ks and (b) SUS430 steel ion-nitrided for 7.5 ks.

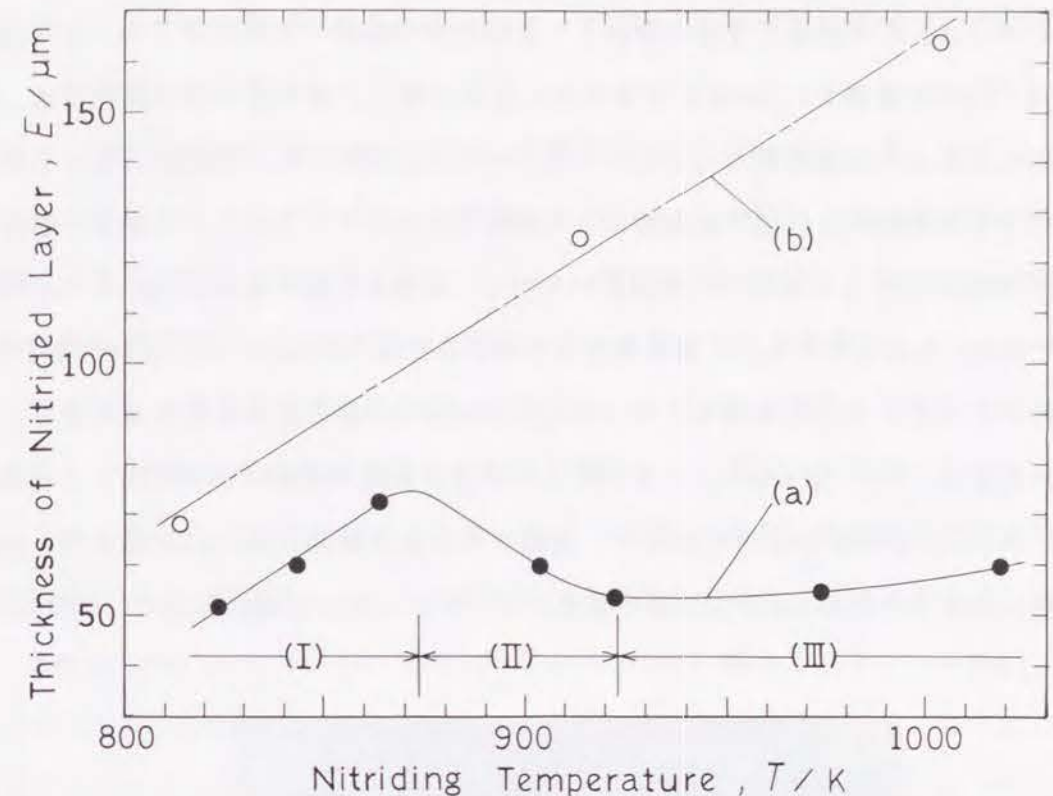


Fig. 3-3 Variation of total thickness of nitrided layer,  $E$ , with nitriding temperature for (a) SUS304 steel ion-nitrided for 7.5 ks and (b) SUS430 steel ion-nitrided for 7.5 ks.

次に、Fig. 3-3は、窒化層厚さの窒化温度に対する変化を示している。図中(b)のSUS430鋼の窒化層厚さは、この窒化温度の範囲に対して単調増加の傾向を示し、第2章に記したように、内部窒化の理論で定量的に成長速度を説明することができた。一方、(a)のSUS304鋼の場合は、I～IIIの3つの領域に区分される。すなわち、約873Kまでの単調増加する領域Iと、それ以後の減少する領域II、さらに約923K付近からまた緩やかな増加傾向となる領域IIIである。このオーステナイト系ステンレス鋼における窒化速度の窒化温度に対する異常な挙動は、他のガス窒化<sup>(16) - (18)</sup>やイオン窒化<sup>(2)</sup>の文献で定性的に報告されているが、今回の実験でも同様な現象が観察されたと考えられる。

### 3. 3. 2 各種窒化温度において形成される窒化層の分析

823～1018Kの温度でイオン窒化後水冷された試料を用いて、窒化層の形成および成長機構を調べるため、窒化層の深さ方向の分析を行った。その際、分析結果をFig. 3-3に示したI～IIIの3つの領域に分けて説明する。



### 3. 3. 2. 1 領域I (約873K以下) の窒化層の分析

823K、863Kの温度で7.5ks窒化処理された試料に対し、窒化層の分析を行った。まず、窒化層断面の組織観察を行った。Fig. 3-4に(a)823K、(b)863Kで7.5ksイオン窒化後水冷した試料断面の光学顕微鏡による組織写真を示す。ステンレス鋼は、窒化されるとCrNの析出により母相のCr固溶量が減少し、腐食され易くなる。Fig. 3-4(a)は、823Kで窒化した場合であるが、窒化層表面部である左端の約2 $\mu$ mの白っぽい帯状部は、窒化鉄が形成される化合物層で、次の灰色の領域がCrNが析出する拡散層である。拡散層内部には、0.5~数 $\mu$ mの白っぽい微小な針状の物質が腐食により現出している。次に、(b)は863Kで窒化された場合で、左端に白い化合物層が約7 $\mu$ m形成され、次の拡散層は表面から約25 $\mu$ mまでが黒く腐食され、それ以後の領域は灰色で、写真(a)の

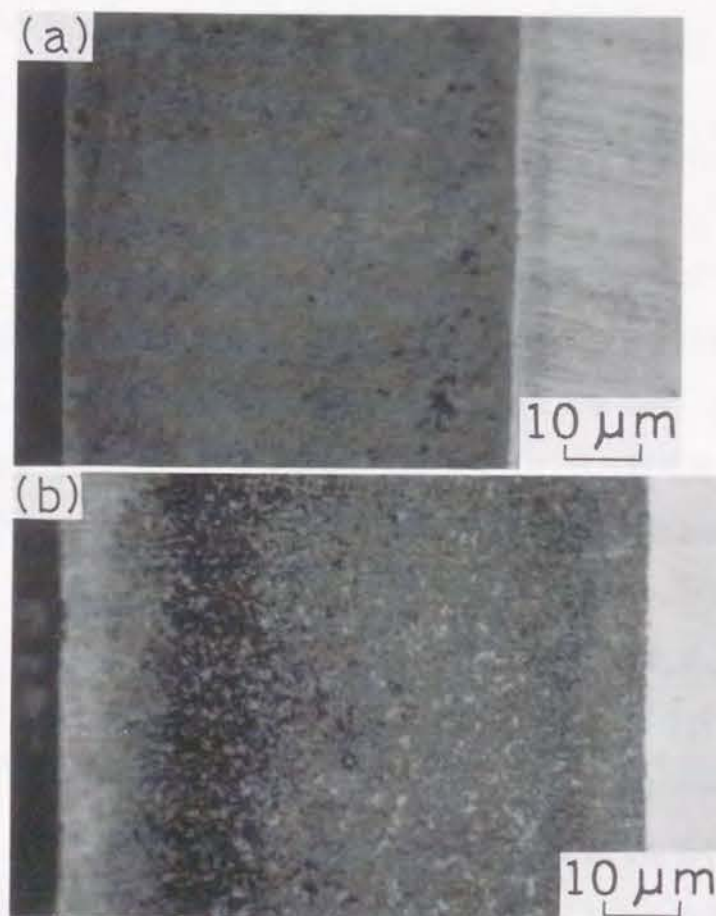


Fig. 3-4 Microstructures of specimens ion-nitrided at (a) 823 K and (b) 863 K for 7.5 ks.

拡散層部と良く似た腐食状況となる。なお、この黒く腐食された領域は、後述されるが、 $\gamma$ 相の領域である。

次に、窒化後の試料をリン酸-クロム酸系溶液で少しずつ電解研磨で除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定 (Co管球、25kV-16mA) を行い、表面窒化層の深さ方向の結晶構造の変化を調べた。Fig. 3-5に、823Kで7.5ks窒化した試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図より、最表面の化合物層は、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>NとCrNおよび $\alpha$ 相と $\gamma$ 相で構成される。少し内部では、 $\alpha$ 相が主となり、少量の $\gamma$ 相と半値幅の広いCrNで構成される。ここで $\alpha$ 相は半値幅が広く低回折角度側へシフトしている。この $\alpha$ 相をより詳細に調べるため、Fig. 3-5の(c)を高回折角度まで測定した回折図形をFig. 3-6に示す。これらの回折ピーク位置を満たす $\alpha$ 相の結晶構造を求めると、 $a=0.2870$ nm、 $c=0.2922$ nm、軸比 $c/a=1.018$ のb.c.t.構造であることが判明した。図中 $\alpha_0$ と記したのは、Fe-8Niの $\alpha$ 相( $a=0.2871$ nm)の回折位置を示す。このように内部に形成される $\alpha$ 相は、窒素を過飽和に含むb.c.t.の $\alpha$ 相であるが、Fig. 3-5で拡散層の先端部に近づくと、図中 $\gamma^*$ と記した過飽和に窒素を含む $\gamma$ 相が形成されている。

また、Fig. 3-7に、863Kで7.5ks窒化した試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図より、最表面は $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>NとCrNで構成され、少し内部では $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nはなくなり、(c)のように $\gamma$ 相とCrNで構成される。さらに内部では、 $\alpha$ 相も形成される。ここで $\alpha$ 相は、823Kの場合と同様に低回折角度へ移動しており、窒素を過飽和に含むb.c.t.構造になっている。ただし、 $\gamma$ 相の割合は、823Kの場合より多い。

さらに、硬化層断面のNK $\alpha$ 線を用いたEPMA分析より、硬化層の深さ方向の窒素濃度分布曲線を求めた。Fig. 3-8に(a)823K、(b)863Kで窒化された試料の窒素濃度分布曲線を示す。この図の縦軸は、1018Kで窒化 (図中(d)) された試料の窒化前後の質量変化より求めた窒化層の平均窒素含有量5.0mass%と、未窒化部の0mass%から比例配分で決定したものである。この図より、(a)の823K窒化時は約5.2mass%から、(b)の863K窒化時は化合物層が厚く形成されるため約6.5mass%から各々緩やかに減少し、拡散層先端部で急激に減少する形をとっている。また、窒化前後の質量変化より求めた窒化層の平均窒素含有量は各々4.7mass%と5.2mass%で縦軸の目盛りを大体満たしている。



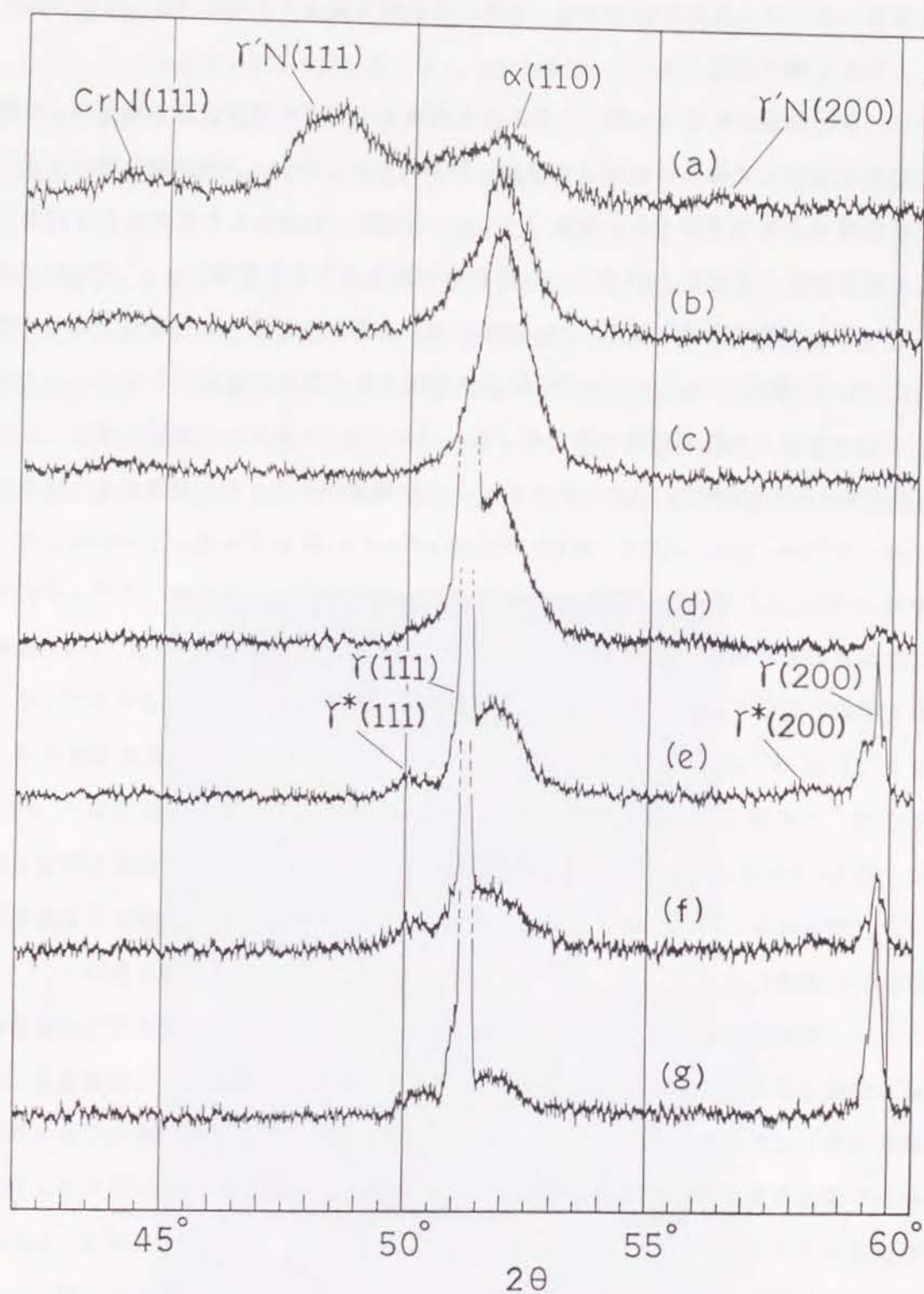


Fig. 3-5 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 823 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 11  $\mu\text{m}$ , (c) 25  $\mu\text{m}$ , (d) 40  $\mu\text{m}$ , (e) 44  $\mu\text{m}$ , (f) 48  $\mu\text{m}$  and (g) 50  $\mu\text{m}$ .

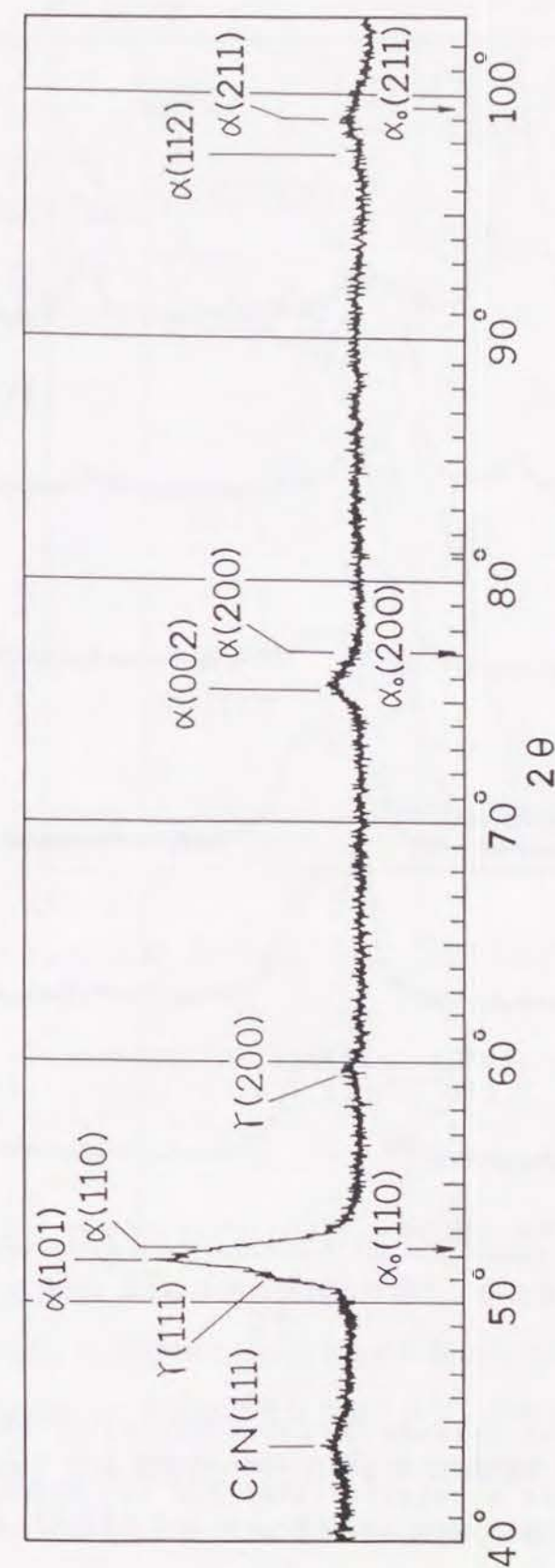


Fig. 3-6 X-ray diffraction pattern of the electropolished surface by 25  $\mu\text{m}$  for the specimen ion-nitrided at 823 K for 7.5 ks.



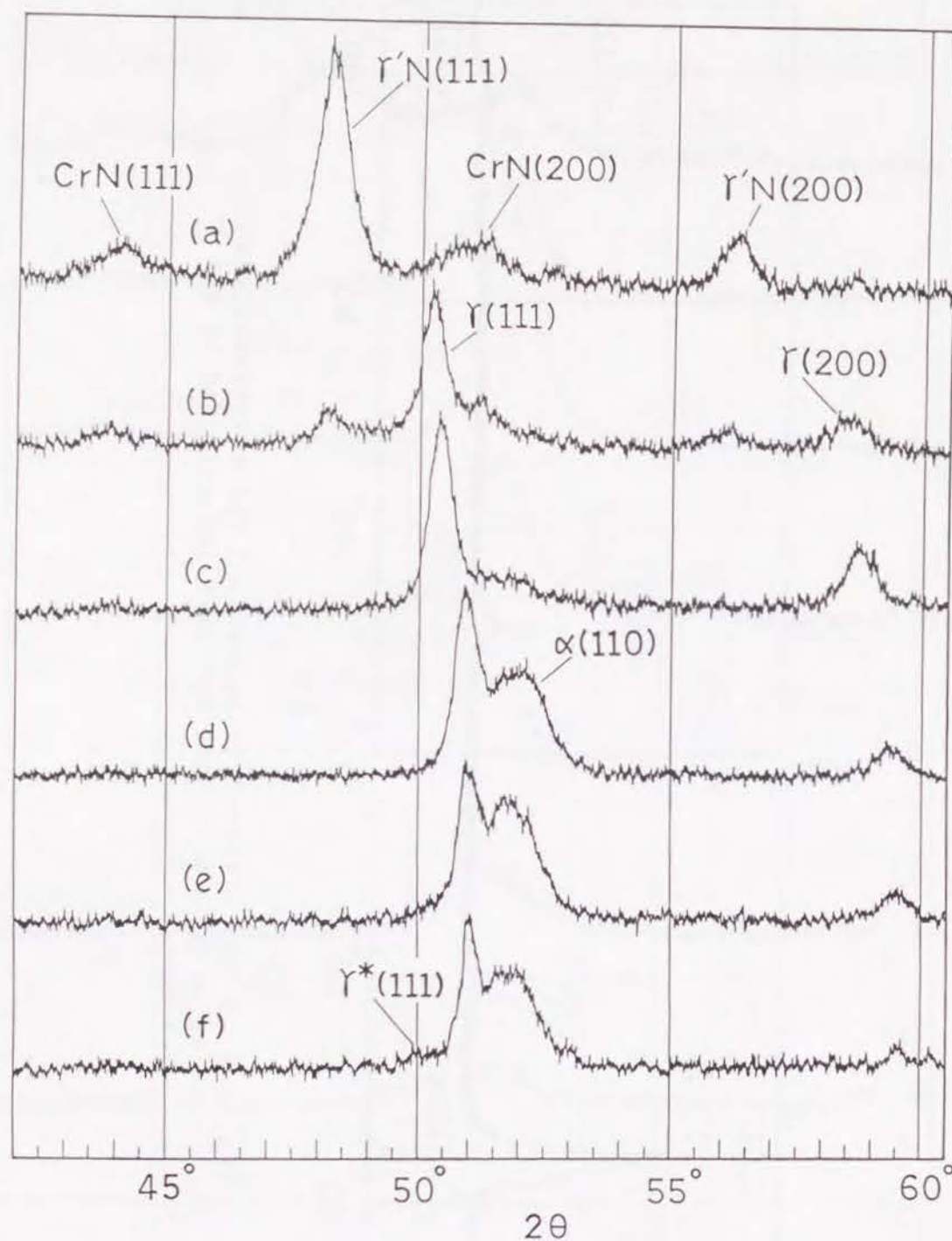


Fig. 3-7 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 863 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 9  $\mu\text{m}$ , (c) 24  $\mu\text{m}$ , (d) 41  $\mu\text{m}$ , (e) 56  $\mu\text{m}$  and (f) 65  $\mu\text{m}$ .

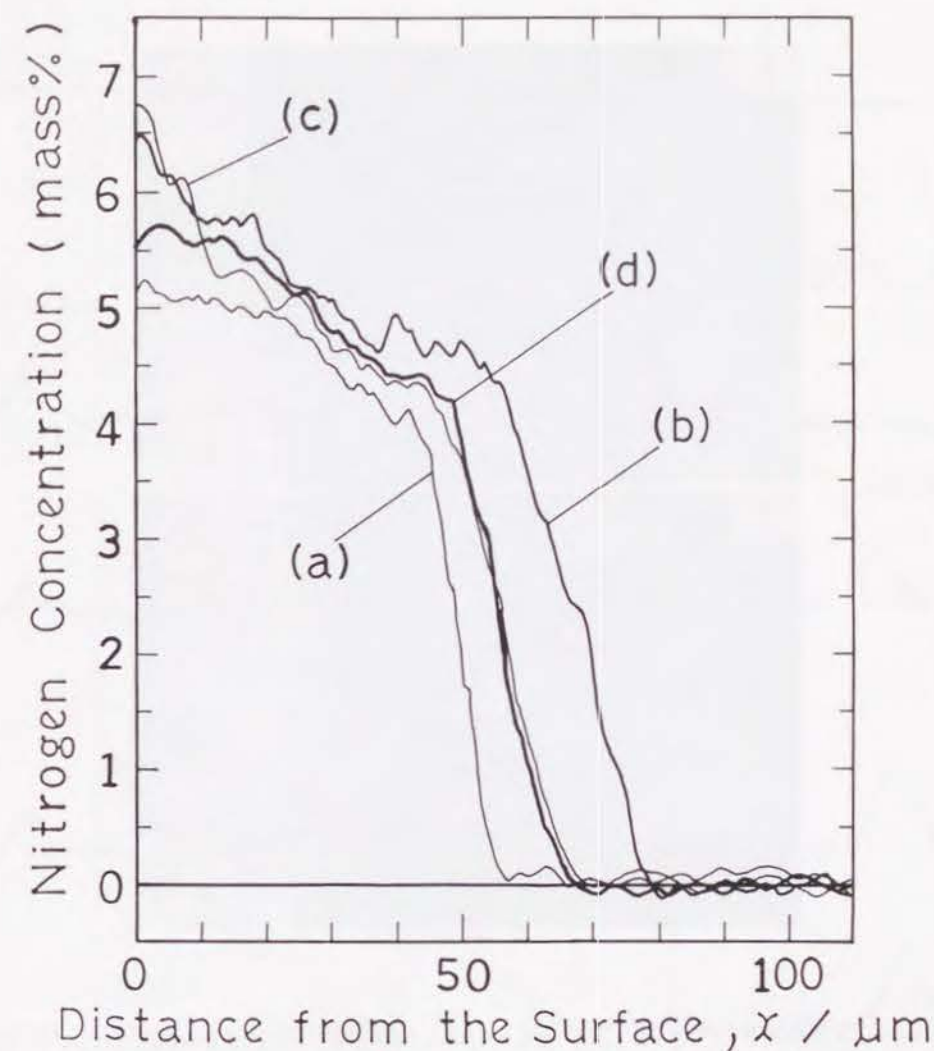


Fig. 3-8 Concentration profiles of nitrogen in specimens ion-nitrided at (a) 823 K, (b) 863 K, (c) 903 K and (d) 1018 K for 7.5 ks.

### 3. 3. 2. 2 領域II (約873~923K) の窒化層の分析

903K、923Kの温度で7.5ks窒化された試料に対し、窒化層の分析を行った。まず、Fig. 3-9に(a)903K、(b)923Kで7.5ks窒化された試料の光学顕微鏡による組織写真を示す。(a)の左端部の白い帯状部は化合物層であり、内部の拡散層は863K窒化時より腐食され易くなる。(b)も左端部の白い帯状部は化合物層で、次の拡散層は前半の黒っぽく腐食されている領域と、後半の白黒まだら領域の2層に分離されていることがわかる。



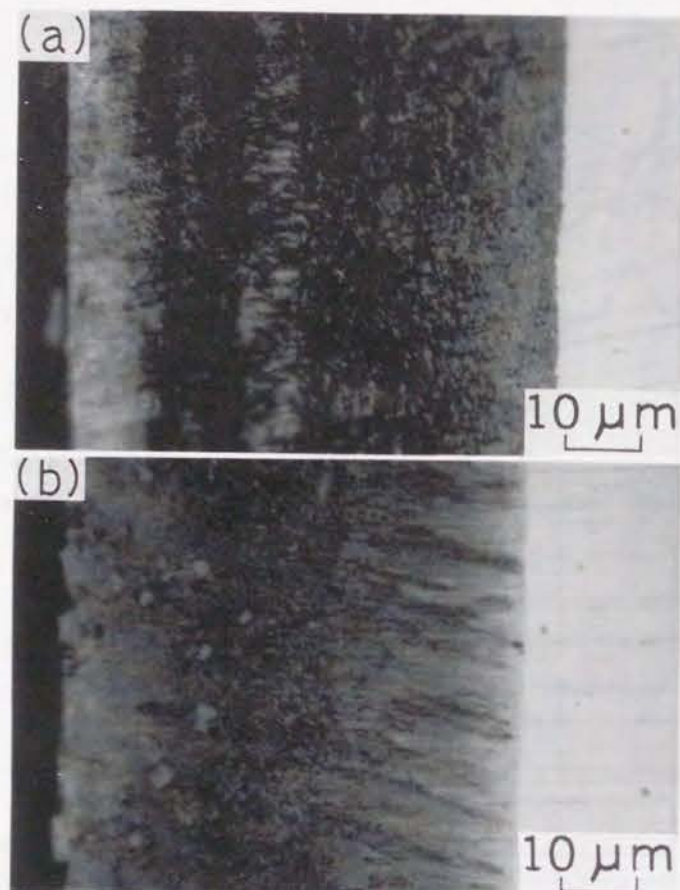


Fig. 3-9 Microstructures of specimens ion-nitrided at (a) 903 K and (b) 923 K for 7.5 ks.

次に、窒化後の試料を電解研磨で少しずつ除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定を行った。Fig. 3-10に903Kで7.5ks窒化された試料の各研磨面の回折図形を示す。回折図形の深さ方向に対する変化は、基本的にはFig. 3-7の863K窒化時と同じであるが、内部で形成される $\alpha$ 相の量が少なく、また回折位置の低角度側へのシフト量も減少する。Fig. 3-11は、923K窒化の場合であるが、903K時よりさらに $\alpha$ 相が形成される量が少なく、また $\alpha$ 相の回折位置は、ほぼFe-8Niの $\alpha$ 相と同じになる。

さらに、Fig. 3-8(c)に、903K窒化時の窒素濃度分布曲線を示す。Fig. 3-8(b),(d)とよく似た傾向を示しており、窒化前後の質量変化から求めた窒化時の平均窒素含有量は5.1mass%であり、ほぼ満足できる値になっている。

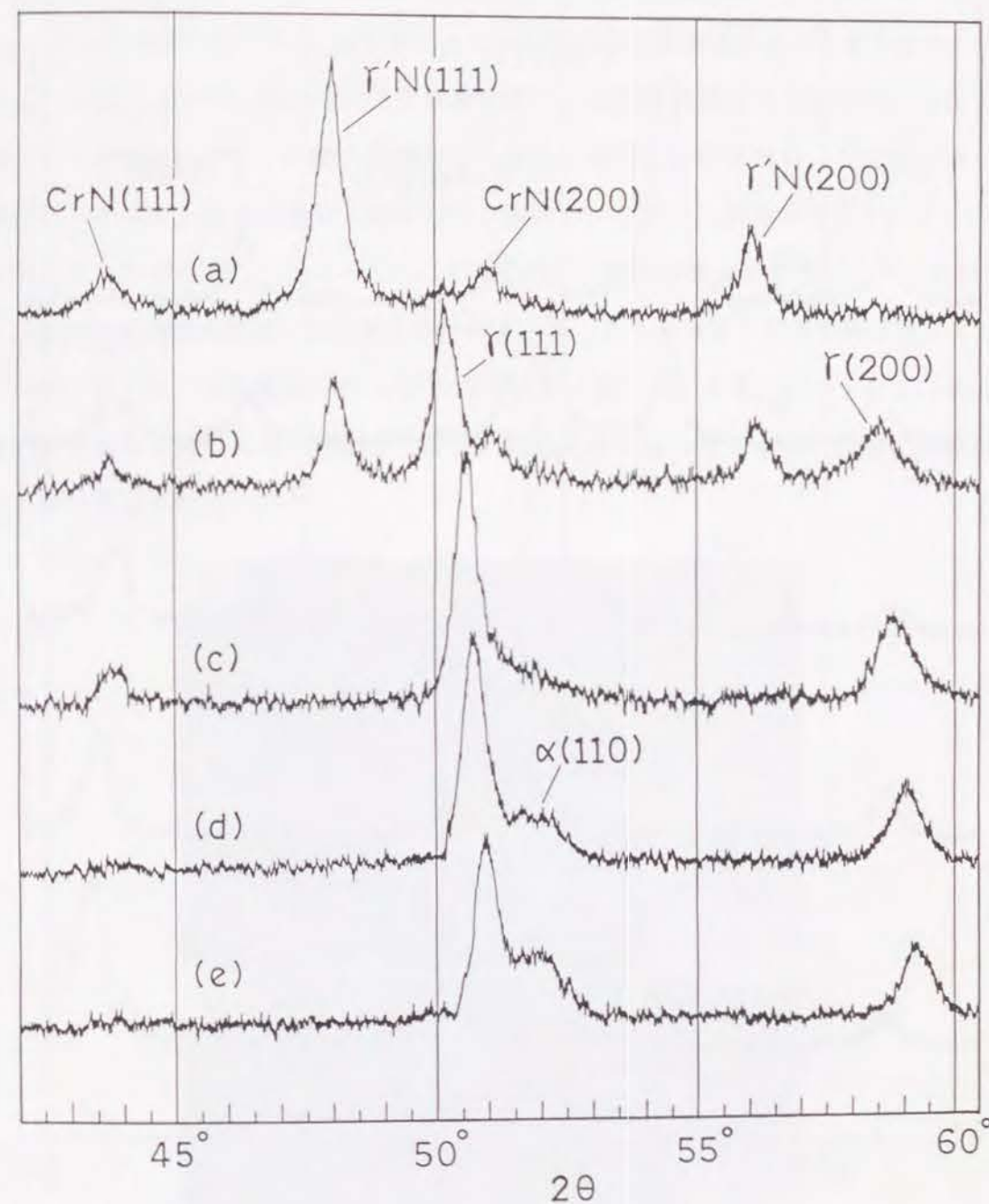


Fig. 3-10 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 903 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 9  $\mu\text{m}$ , (c) 17  $\mu\text{m}$ , (d) 36  $\mu\text{m}$  and (e) 42  $\mu\text{m}$ .



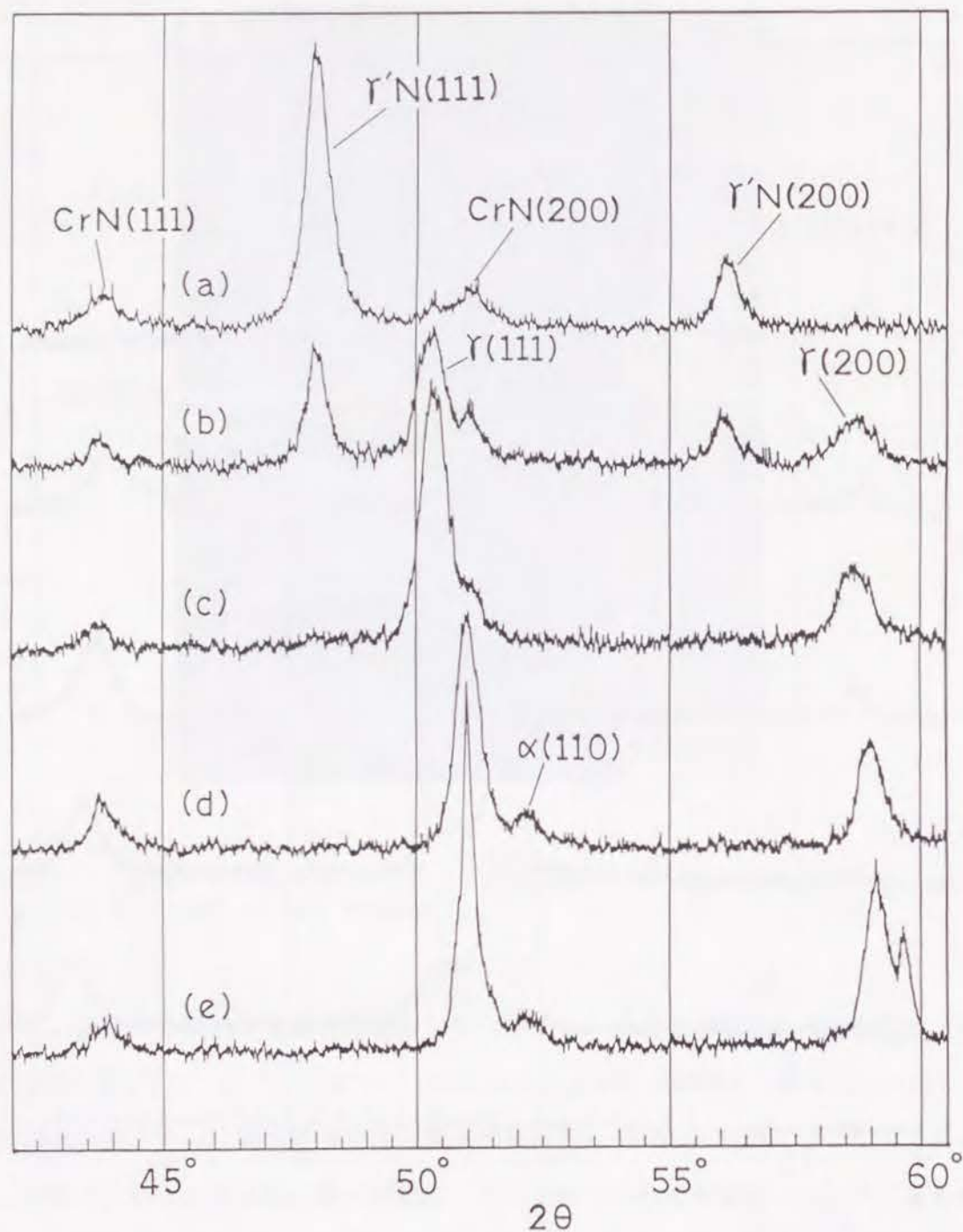


Fig. 3-11 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 923 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 8  $\mu\text{m}$ , (c) 20  $\mu\text{m}$ , (d) 42  $\mu\text{m}$  and (e) 48  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.2.3 領域Ⅲ（約923K以上）の窒化層の分析

973K、1018Kの温度で7.5ks窒化された試料に対し、窒化層の分析を行った。まず、Fig. 3-12に(a)973K、(b)1018Kで窒化された試料の光学顕微鏡による写真を示す。(a)では、左端に白っぽい約5 $\mu\text{m}$ の化合物層があり、次の拡散層は半分弱の厚さの黒く腐食される領域と、さらに内部の腐食状況の異なる領域に二分される。この奥の方の領域には、母材の $\gamma$ 粒とは異なる拡散方向に細長いノジュールが形成されている。この窒化により形成されたノジュールは、SEM観察より層状の構造をしていた。次に(b)では、黒く腐食された領域が窒化層の半分位を占め、さらに内部の領域では同様にノジュールが形成され、その層間隔が(a)より大きくなっていった。また、このノジュールは、窒化層先端部に近づくほど数が増え、幅も大きくなった。さらに、窒化層先端部でも層状構造を示していた。

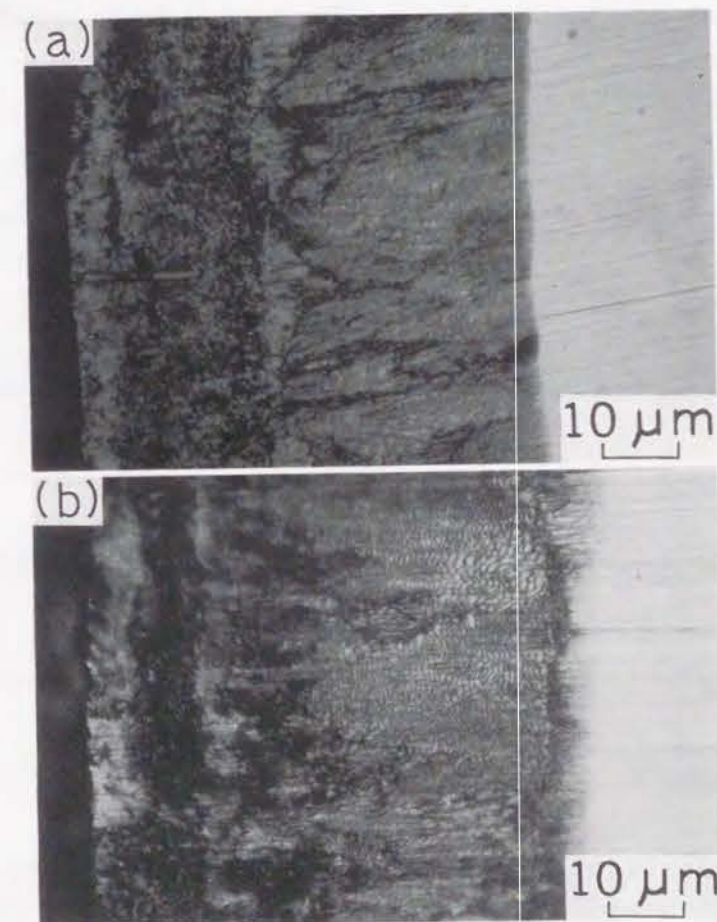


Fig. 3-12 Microstructures of specimens ion-nitrided at (a) 973 K and (b) 1018 K for 7.5 ks.





Fig. 3-13 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 1018 K for 7.5 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 15  $\mu\text{m}$ , (c) 26  $\mu\text{m}$ , (d) 41  $\mu\text{m}$  and (e) 50  $\mu\text{m}$ .

次に、窒化後の試料を電解研磨で少しずつ除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定を行った。Fig. 3-13に1018Kで7.5ks窒化された試料の各研磨面のX線回折図形を示す。最表面部には高温のため $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの窒化鉄を主とした化合物層は形成されず、 $\gamma$ 相とCrNで構成される。なお、973K窒化時には化合物層が形成されていた。図中(b)、(c)と内部に向かって $\gamma$ 相の低回折角側へのシフト量が減少し、(d)では $\alpha$ 相が形成される。ここでの $\alpha$ 相も923Kの時と同じで、Fe-8Niとほぼ同じ格子定数になる。なお、高温ではCr<sub>2</sub>Nが形成されるという報告例<sup>(2)</sup>もあるが、今回は観察されなかった。

さらに、Fig. 3-8(d)に、1018K窒化時の窒素濃度分布曲線を示す。窒化前後の質量変化から求めた平均窒素濃度は5.0mass%であり、(b)や(c)とよく似た傾向を示した。

### 3. 3. 3 窒化層形成に対する窒化時間依存性

823Kおよび1018Kで2.1~14.7ks窒化された試料を用いて、表面窒化層形成における窒化時間の影響を調べた。

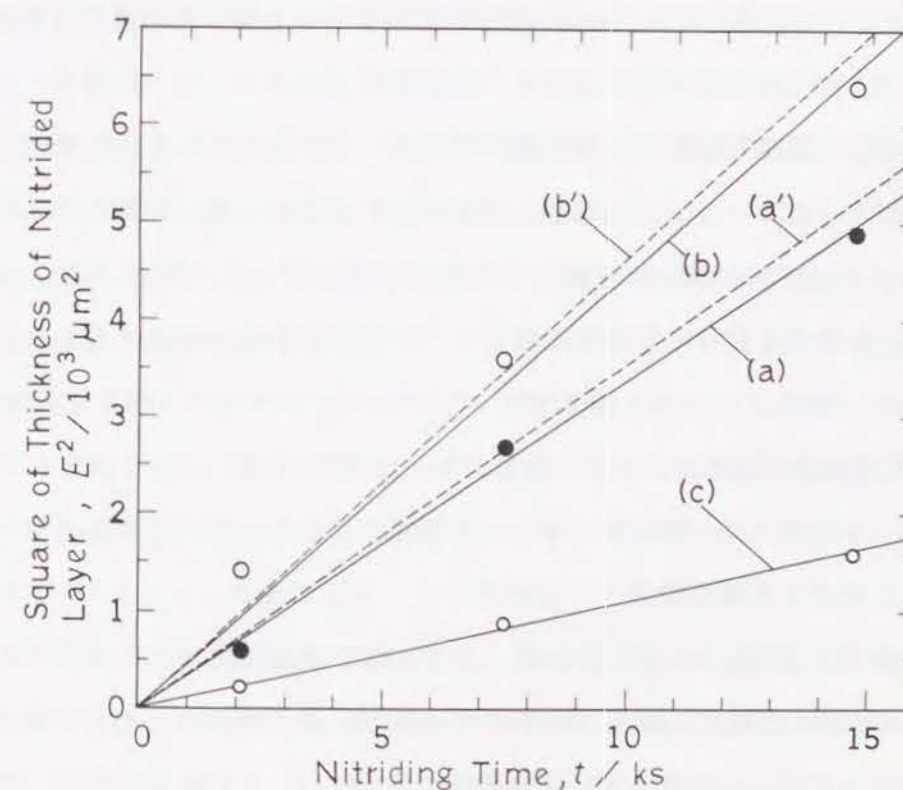


Fig. 3-14 (a), (b); Square of total thickness of the nitrided layer,  $E$ , and (c); square of the thickness of the outer nitriding layer,  $\chi$ , as a function of nitriding time for the specimens ion-nitrided for 7.5 ks at (a) 823 K and (b), (c) 1018 K, respectively. The dashed lines of (a') and (b') was calculated according to Eq. (3-5).



2.3.1節に記した方法で、樹脂埋込み後の試料をエッチングにより組織を現出し、組織観察から窒化層厚さEを求めた。次に、Fig. 3-14の(a)823K、(b)1018Kに示すように、窒化層厚さEの2乗を窒化時間tに対してプロットしてみた。この図より、この窒化過程が放物線則に従い、次式が成立する。

$$E = (K_p \cdot t)^{1/2} \quad (3-1)$$

ここで、Eは窒化層厚さ、tは窒化時間、K<sub>p</sub>は窒化層先端の成長移動の速度定数である。図中の直線(a)、(b)は、原点を通る最小自乗法により求めたものであるが、直線の傾きから速度定数を求めると、各々 $3.4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $4.5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ となる。

### 3. 4 考 察

以上のように、823～1018Kの温度でオーステナイト系304ステンレス鋼をイオン窒化することにより、第2章のフェライト系430ステンレス鋼と異なり、Fig. 3-3のように窒化温度に対する窒化層成長速度の異常性が観察されたが、その原因を考察する。

#### 3. 4. 1 窒化層の相分布およびその形成機構

まず成長過程を解析する前に、窒化層の相分布とその形成機構を考察する。

最初に領域I（約873K以下）の場合、特徴的な相分布として、823Kではほぼ全窒化層にわたって、863Kでは窒化層の奥の方の約2/3の領域でα相が形成され、さらにそのα相がb.c.t.構造を持っていることである。この温度付近の窒化時にα相が形成されることに対しては、いくつかの報告例<sup>(2)(6)(8)(16)(17)</sup>があり、特に文献(8)では、SUS316鋼(17Cr-13Ni-2.5Mo)のイオン窒化より、TEM観察を用いて格子定数までは求めているが、α相がb.c.t.構造を示すことを指摘している。鉄-窒素系のマルテンサイトの軸比と窒素含有量の関係<sup>(22)</sup>を応用して、今回の軸比c/a=1.018に対する窒素含有量を求めると、約0.5mass%となる。このα相の形成時期としては、今回の実験結果は窒化後水冷した試料に対してのものであるが、窒化後炉冷しても同様にb.c.t.のα相が形成されることより、他の報告例<sup>(2)(8)(16)(17)</sup>にもあるように、冷却時ではなく窒化時に形成されたと考えられる。また、その形成機構としては、窒化層先端付近で過飽和に窒素を含むγ相が形成され、その内部歪によりα相が窒化時に応力誘起マルテンサイト変態的に発生するという説<sup>(2)(8)</sup>がある。今回もFig. 3-5に示され

たように、拡散層の先端部に近い方でγ\*と記した過飽和に窒素を含む相が観察された。この図よりγ\*相の格子定数を求めると約0.366nmであり、γの格子定数と窒素の固溶量の関係<sup>(23)</sup>を用いてNi量を補正して求めると、約2.2mass%窒素を含んでいることになる。このように確かに過飽和に窒素を含むγ\*相が形成されるが、γ\*の形成による応力のみで窒化の温度でα相が形成されるかどうかは確かめられていない。一方、第4章で説明するが、SUS304鋼において、約623Kの低温窒化時にf.c.t.の窒化物Y<sub>N</sub>よりなる窒化層が形成されたが、窒化時にはα相が形成されず、約723K以上の焼鈍時にY<sub>N</sub>相が消滅し、b.c.t.のα相が形成されることを見出した。今回の場合も、γ\*形成時ではなく、γ\*相内にCrNが析出し、γ\*相のCr固溶量や窒素含有量がある値以下になった時にγ\*相がその温度で不安定になり、γ\*消滅時の応力も加わり、マルテンサイト変態的に過飽和に窒素を含んだα相が形成されることが考えられる。なお、Fig. 3-4(a)の拡散層内に観察される白っぽい微小な針状の物質がα相と考えられる。

また、823Kでは全窒化層にわたり大量にα相が形成されたが、Fig. 3-7に示すように、863Kでは温度が高くγ相がより安定化するため、形成されるα相の量は少ない。また、拡散層の表面に近い方では、Fe-N系では863KがA<sub>1</sub>変態点より、最初γ相から生成したα相が逆にγ相へ変態し、γ相単独の領域になっている。ここで、Fig. 3-7(c)のγ相の領域と(d)のα相が形成されている領域のγ相の格子定数を利用して、γ相の格子定数と窒素含有量の関係<sup>(23)</sup>から窒素濃度を求めてみた。各々約2mass%と約0.5mass%となり、γ相単独の領域とα相が形成されている領域では窒素含有量が不連続になっている。また、軸比c/aから求められたα相の窒素含有量が約0.5mass%だったことより、後者の領域では、γ相とα相が大体良く似た窒素含有量になっている。

なお、今回のα相の窒素濃度に関しては、大体Fig. 3-8の窒素濃度分布曲線も満たしている。すなわち、Crが全てCrNになったと仮定した時の窒素含有量は4.6mass%であり、Fig. 3-5の(c)やFig. 3-7の(d)の深さでは、この4.6mass%に、α相やγ相の窒素濃度0.5mass%を加えて平均化した窒素濃度5.0mass%に近い値になっている。

次に、領域II（約873～923K）の窒化の場合を考察する。903Kの場合は、窒化層の相分布が863K窒化の場合と同じであるが、窒化温度が高くγ相がより安定化するため、



内部に形成される $\alpha$ 相の量が少ない。さらに、 $\alpha$ 相の回折位置の低角度側へのシフト量が小さく、 $\alpha$ 相の窒素固溶量も863Kより減少していると考えられる。また、923Kの場合もX線的には相分布が同じで、さらに $\alpha$ 相の量は少なく、 $\alpha$ 相の回折位置はFe-8Niとほぼ同じで、窒素の固溶量は窒化温度に対応した小さい値になっていると考えられる。Fig. 3-9の組織写真でも、903Kの場合は領域Ⅰの組織に近いが、923Kの場合は領域Ⅲの組織に近い。すなわち、領域Ⅱは、 $\alpha$ 相の形成機構が領域Ⅰのタイプから領域Ⅲのタイプへ遷移する過渡的状态と考えられ、その境界は903Kと923Kの間ぐらいと考えられる。

最後に、領域Ⅲ（約923K以上）の窒化の場合を考察する。この場合もFig. 3-13に示すように、X線回折による相分布としては、1018Kで表面に $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが形成されないだけで、内部はより低温側の場合と同じで、 $\gamma$ 相の領域と $\alpha$ 相が形成される領域よりなる。ただし、 $\alpha$ 相の回折位置がFe-8Niとほぼ同じで、また領域Ⅱの923K窒化の場合より $\alpha$ 相の量が多くなる。このように相分布としては似ているが、Fig. 3-4とFig. 3-12の組織写真を比較してみれば明らかなように、 $\alpha$ 相の形成機構は異なる。すなわち、領域Ⅲでは、 $\alpha$ 相が形成されている領域に層構造を持つノジュールが、不連続析出により形成された。領域Ⅲの温度で、TEM観察により約0.2 $\mu$ m間隔の層状のCrNの析出例<sup>(2)(19)</sup>が報告されているが、 $\gamma$ からCrNがノジュールを形成しながら層状に析出し、この時Crや窒素の固溶量の低下により、さらに $\gamma$ 相がb.c.c.の $\alpha$ 相に変態すると考えられる。

### 3. 4. 2. 窒化層の成長過程

窒化層の相分布および形成機構の考察をもとに、窒化層の成長過程を速度論的に考察する。Fig. 3-14(a)、(b)に示したように、823Kや1018Kでは窒化層の成長速度は放物線則に従い、窒素の拡散に律則されている。この時得られた、窒化層先端の成長移動の速度定数 $K_p$ をTable 3-2に示す。また、他の窒化温度に対しても放物線則が成立すると考えられ、7.5ks窒化時の窒化層厚さ $E$ を利用し、式(3-1)より $K_p$ を求め、 $E$ と $K_p$ の値は同様にTable 3-2に記した。次に、これらの $K_p$ の対数を、窒化温度の逆数に対しプロット（アレニウスのプロット）したのがFig. 3-15(a)である。 $K_p$ の $1/T$ に対する変化は、第2章に説明したように、一般に右下がりの直線で次式に従う。

Table 3-2 Values of total thickness of the nitrided layer,  $E$ , and the rate constant for penetration of the nitriding front,  $K_p$ , at temperatures of 823 K, 843 K, 863 K, 903 K, 923 K, 973 K and 1018 K, respectively.

Temp.(K)	823	843	863	903	923	973	1018
$E(\mu\text{m})$	52	60	73	60	54	55	60
$K_p(\mu\text{m}^2/\text{s})$	0.34	0.48	0.71	0.48	0.39	0.40	0.45

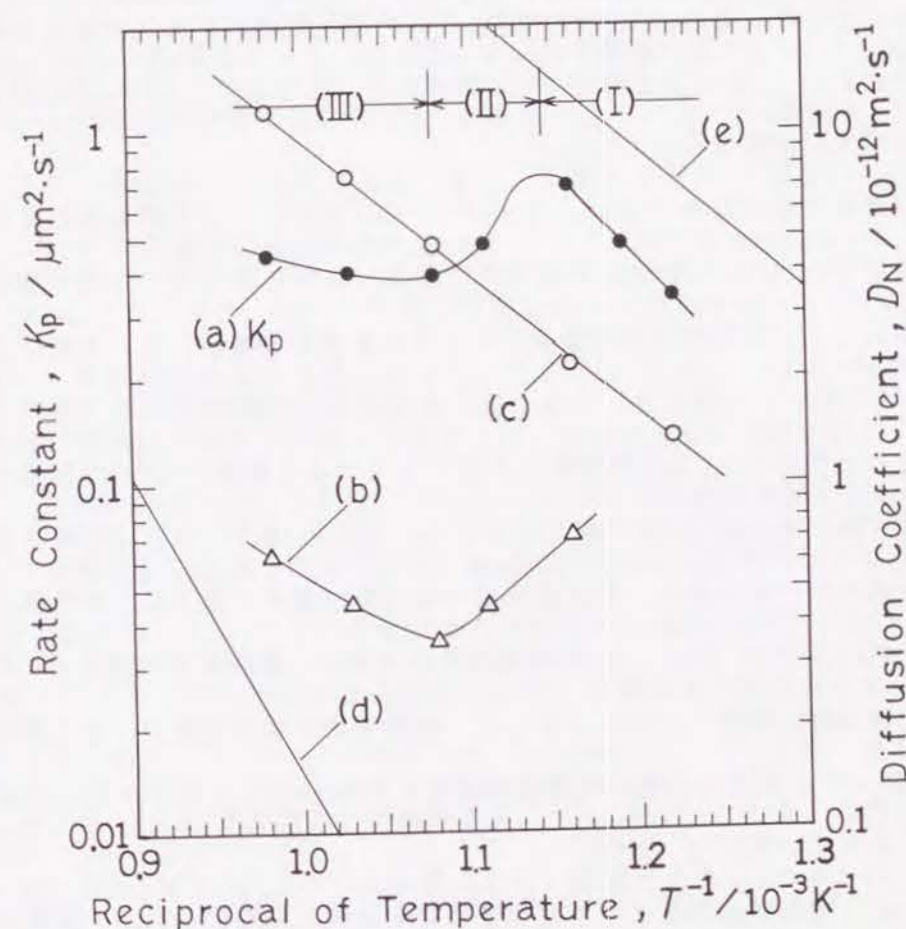


Fig. 3-15 Temperature dependence of (a)  $K_p$ , (b)  $D_N(A)$ , (c)  $D_N(B)$ , (d)  $D_N(\gamma)$  and (e)  $D_N(\alpha)$ .  $K_p$ ; the rate constant for penetration of the nitriding front.  $D_N(A)$  and  $D_N(B)$ ; diffusion coefficients of nitrogen in the internal-nitriding layer calculated on the basis of different assumptions.  $D_N(\gamma)$  and  $D_N(\alpha)$ ; nitrogen diffusion coefficients in  $\gamma$ -Fe<sup>(24)</sup> and  $\alpha$ -Fe<sup>(25)</sup>.



$$Kp = K^* \cdot \exp(-Qk/RT) \quad (3-2)$$

ここで、 $K^*$ は定数、 $Qk$ は窒化層先端の成長移動の活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は窒化温度である。

しかし、今回は右下がりの直線にならず、先述の領域Ⅰ～Ⅲの反応に対応して変化する曲線となる。なお、領域Ⅰのみの直線の傾きより、窒化層先端の成長移動の活性化エネルギー $Qk$ を求めると99kJ/molとなった。 $\gamma$ -Fe<sup>(24)</sup>および $\alpha$ -Fe<sup>(25)</sup>に対する窒素の拡散の活性化エネルギー $Q$ としては、各々1273～1473Kおよび1023～1146Kの純鉄のガス窒化の実験から求められた実験値が報告されており、その値は $\gamma$ -Feで168.5 kJ/mol、 $\alpha$ -Feで79.1kJ/molである。今回得られた値は、 $\alpha$ -Feの $Q$ 値に近いが、約25%ほど大きくなった。なお、文献(2)では、18Cr-10Ni鋼のアンモニアガスを用いたイオン窒化で、773～873Kの温度範囲で $Qk$ 値が求められており、 $\alpha$ -Feの $Q$ 値にかなり近い値79.5kJ/molが報告されている。

次に、第2章で説明したように、フェライト系430ステンレス鋼に対しては、窒化層の先端付近でCrがCrNの窒化物を優先的に形成しながら窒化層の先端が進行する内部窒化現象として、内部酸化の理論を応用して成長過程を解析した。今回のオーステナイト系304ステンレス鋼に対しても、以下の理由から内部窒化として解析することが妥当である。すなわち、(1)内部窒化が進行している拡散層内にCrNが形成され、窒化層の先端付近からCrNが形成されている(Fig. 3-5, 7, 10, 11, 13)。 (2)硬さ曲線は拡散層内部ではほぼ一定であり、拡散層先端で急に母材硬さに低下し、拡散層の境界をはっきりしている(Fig. 3-1)。 (3)窒素濃度分布曲線が、拡散層部で緩やかに減少し、窒化層先端部で急に低下している。さらに、拡散層内の窒素濃度が、窒化層内のCrが全てCrNになったと仮定した時の理論窒素濃度4.6mass%から $\gamma$ 相や $\alpha$ 相への固溶量を加えた値になっている(Fig. 3-8)。

このように、内部窒化現象として解釈すること自体に問題はないが、拡散層内、特に拡散層の先端部に近い側で $\alpha$ 相が形成されていることが、その解釈を難しくしている。すなわち、成長速度を決定しているのが、(A) $\gamma$ 相内の窒素の拡散か、(B) $\alpha$ 相内の窒素の拡散かということである。そこで、(A)、(B)二つの立場に基づいて、内部酸化の理論<sup>(20)(21)</sup>より、第2章で説明したように、窒化層の速度方程式として次式を

利用する。

$$E(E-x) = \frac{2NsD_N}{\nu C_0} t \quad (3-3)$$

ここで、 $E$ は窒化層の全厚さ、 $x$ は外部窒化層の厚さ、 $\nu$ は形成されるクロム窒化物におけるCrに対するNの原子割合、 $C_0$ は窒化前の溶質元素のCrの濃度(モル分率)、 $Ns$ は内部窒化層表面での固溶窒素濃度(モル分率)、 $D_N$ は微小なCrN粒子が析出している窒化層内の窒素の拡散係数、 $t$ は窒化時間を示す。なお、 $\nu$ はX線回折でCr<sub>2</sub>Nが確認されないため、CrNのみ析出されるとして、 $\nu=1$ とした。

まず、(A)の立場の場合、823Kは $\gamma$ 相の量が少なく解析が困難なので、863～1018Kの窒化温度に対して計算を行った。その際、 $x$ は化合物層の厚さとし、 $Ns$ は文献(26)よりFe-8Niの $\gamma$ 相中の窒素の固溶限度 $N_L$ に等しいとし、 $x$ 、 $Ns$ の値を、Table 3-3に示す。なお、 $Ns$ はmass%で記述した。また、計算された $D_N$ の値を $D_N(A)$ とし、さらにその $\gamma$ -Fe中の窒素の拡散係数の値 $D_N(\gamma)^{(24)}$ に対する比もTable 3-3に示す。

次に、(B)の立場の場合、823～1018Kの温度に対して計算を行った。その際、 $x$ は化合物層と $\gamma$ 相の領域を加えた厚さとした。また、 $Ns$ の値は、823Kと863Kの窒化の場合、 $\alpha$ 相が過飽和に窒素を固溶した状態より、窒素濃度分布曲線のFig. 3-8で $\alpha$ 相が形成された付近の値から、Crが全てCrNになった時の理論窒素濃度4.6mass%を差引き、 $\alpha$ 相の窒素濃度に換算した値の各々0.6mass%と0.5mass%を用いた。なお、これは3.4.1節で説明したように、 $c/a$ の軸比から予想される窒素濃度や、Fig. 3-5やFig. 3-7の $\alpha$ 相が形成され始める頃の $\gamma$ 相の格子定数と窒素濃度の関係から求めた値と大体同じになる。次に、923Kから1018Kまでは、3.4.1節で示したように、通常のb.c.c.の回折位置より、 $\alpha$ -Fe中の窒素の固溶限度 $N_L^{(23)}$ に等しいとした。この場合用いた $x$ 、 $Ns$ (mass%)の値をTable 3-4に示す。また、計算された $D_N$ の値を $D_N(B)$ とし、その値と $\alpha$ -Fe中の窒素の拡散係数の値 $D_N(\alpha)^{(25)}$ に対する比もTable 3-4に示す。

さて、このように計算された値を比較するために、Fig. 3-15の(b)、(c)、(d)、(e)に、各々 $D_N(A)$ 、 $D_N(B)$ 、 $D_N(\gamma)$ 、 $D_N(\alpha)$ の値を温度の逆数に対してプロットして示す。ここで $D_N(A)$ は、高温側では $D_N(\gamma)$ に近いが、低温になるにつれて $D_N(\gamma)$



Table 3-3 Values of the thickness of the outer-nitriding layer,  $\chi$ , the concentration of dissolved nitrogen at the surface of the internal-nitriding layer,  $N_s$ , nitrogen diffusion coefficient in the internal-nitriding layer,  $D_N(A)$ , and the ratio of  $D_N(A)$  to  $D_N(\gamma)^{(24)}$  at temperatures of 863 K, 903 K, 923 K, 973 K and 1018 K, respectively.

Temp.(K)	863	903	923	973	1018
$\chi(\mu\text{m})$	7	10	10	5	0
$N_s(\text{mass}\%)$	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8
$D_N(A)(10^{-13}\text{m}^2/\text{s})$	7.15	4.5	3.6	4.6	6.3
$D_N(A)/D_N(\gamma)^{(24)}$	125	27.6	13.6	5.6	3

Table 3-4 Values of the thickness of the outer-nitriding layer,  $\chi$ , the concentration of dissolved nitrogen at the surface of the internal-nitriding layer,  $N_s$ , nitrogen diffusion coefficient in the internal-nitriding layer,  $D_N(B)$ , and the ratio of  $D_N(B)$  to  $D_N(\alpha)^{(25)}$  at temperatures of 823 K, 863 K, 903 K, 923 K, 973 K and 1018 K, respectively.

Temp.(K)	823	863	903	923	973	1018
$\chi(\mu\text{m})$	2	25	28	30	23	30
$N_s(\text{mass}\%)$	0.6	0.5	(0.16)	0.086	0.07	0.05
$D_N(B)(10^{-12}\text{m}^2/\text{s})$	1.4	2.2	(3.7)	4.8	8.0	11.4
$D_N(B)/D_N(\alpha)^{(25)}$	0.19	0.17	(0.18)	0.18	0.18	0.17

からかけ離れ、特に領域IIに入ると大幅に大きくなる。次に、 $D_N(B)$ は、 $D_N(\alpha)$ と大体平行で一直線上にのり、次式に従うと判断される。

$$D_N = A \cdot \exp(-Q/(RT)) \quad (3-4)$$

ここでAは振動数項、Qは窒素の拡散の活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは窒素化温度を示す。

最小自乗法よりAとQを求めると、 $A = 7.2 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $Q = 74 \text{kJ/mol}$ であった。 $\alpha\text{-Fe}$ の窒素拡散に対するこれらの値は、 $A = 7.8 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $Q = 79.1 \text{kJ/mol}$ で<sup>(25)</sup>、Qの値はほぼ等しいが、Aの値は約1オーダー小さくなった。なお、903K窒素化の場合は、他と同様な方法では誤差が大きく、Table 3-4に( )つきで $N_s$ 等の値が記入されている。これは、 $N_s$ の値として、Fig. 3-15の(c)から903Kでの $D_N$ 値を求め、その値より(3-3)式から $N_s$ の予想値を導出し、それらを記入したからである。903K窒素化時の $N_s$ の予想値は、領域Iの $\alpha$ 相より小さく、Fig. 3-10で $\alpha$ 相の回折線の低角度側へのシフト量が小さかったのに対応している。ただし、903Kでの $\alpha$ 相の最大固溶限度0.09 mass%に比べると、2倍弱多く含まれている。

このように、(B)の立場で $\alpha$ 相内の窒素の拡散が成長速度を決定しているとして $N_s$ の値に注意しながら解析することにより、領域I～IIIを一つの $D_N$ の式で説明することができる。ただし、 $\alpha$ 相といっても、Niが固溶され、さらにCrNの析出物や $\gamma$ 相が共存する中での窒素の拡散であり、Qが $\alpha\text{-Fe}$ の窒素の拡散のQに近いにも関わらずAが小さいのは、これらが影響しているとも考えられるが、より詳細に検討する必要がある。

なお、 $D_N$ の解析に関しては、B. Billonら<sup>(17)</sup>が、SUS316L鋼のガス窒素化の実験で、今回の(A)の立場とほぼ同様な方法で解析し、高温側では $\gamma\text{-Fe}$ の $D_N$ 値<sup>(24)</sup>に近づくが、低温側ではかけ離れ解析できなくなるとして同様な結果を得ている。また、その理由として、化合物層内にクラックが発生し、そのクラックを通してアンモニアが過剰に供給され、急速な窒素化となると説明している。しかし、今回拡散層内の $\gamma$ 相の格子定数から窒素含有量を求めてみても、窒素化温度に対応した量しか固溶されておらず、過剰供給の状況は見出せなかった。

最後に、今回得られた $D_N$ をもとに、Eの値の時間変化を計算し、823Kと1018Kの窒



化の場合をFig. 3-14中に点線(a'), (b')で示した。その際、(3-3)式を変形して、次式よりEを求めた。

$$E = \frac{x}{2} + \left( \left( \frac{x}{2} \right)^2 + \frac{2NsD_N}{\nu C_0} t \right)^{1/2} \quad (3-5)$$

ただし、第1章で説明したように、 $x$ は放物線則に従うとし、次式のようにおく。

$$x = (k_x t)^{1/2} \quad (3-6)$$

ここで、 $k_x$ は $x$ の速度定数であるが、1018K窒化に対しては、Fig. 3-14(c)に示したように、 $x$ の実測値の2乗を窒化時間に対しプロットし、最小自乗法で導出した直線の傾きから求めた。得られた $k_x$ 値は、823Kが $5 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 、1018Kが $0.11 \mu\text{m}^2/\text{s}$ となった。これらの式で計算したFig. 3-14の(a'), (b')は、実測値の(a)、(b)とほぼ等しく、Eの時間変化を十分近似していると判断される。

### 3.5 結 言

オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、体積比 $\text{N}_2 80\% + \text{H}_2 20\%$ の混合ガス665Paを用いて、823~1018Kの温度でイオン窒化し、窒化後水冷（一部炉冷）した場合、以下のような結論を得た。

(1) 窒化層の成長速度は、窒化温度に対して単調に増加せず、領域I（約873K以下）で単調に増加し、次の領域II（約873~923K）で逆に減少し、さらに次の領域III（約923K以上）でまた緩やかな増加傾向となった。

(2) 領域Iでは、最表面に $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nを主とした化合物層が形成され、内部の拡散層は、CrNと $\gamma$ 相および $\alpha$ 相で構成された。 $\alpha$ 相は、過飽和に窒素を含んでb.c.t.構造を持ち、823Kの温度では全窒化層にわたり形成されその量も多かった。863Kの温度では、拡散層の内部側で $\alpha$ 相が形成された。

(3) 領域IIは、領域Iから領域IIIへの遷移領域と考えられ、その前後の温度での窒化層とほぼ同じ相分布であった。ただし、 $\alpha$ 相の量は少なく、窒素の固溶量も温度が高い程少なくなった。

(4) 領域IIIでは、高温側で化合物層が形成されなかったが、拡散層は、表面に近

い方ではCrNと $\gamma$ 相、奥の方ではさらに $\alpha$ 相が加わって構成された。 $\alpha$ 相の量は、領域IIの高温側より増加し、Fe-8Niとほぼ同じ格子定数となった。 $\alpha$ 相が形成されている拡散層内には、層状のノジュールが観察された。

(5) 拡散層の先端付近でCrNが形成され、 $\alpha$ 相内の窒素の拡散が成長速度を決定しているとし、 $\alpha$ 相の窒素濃度に注意しながら内部酸化の理論を応用して解析すると、窒素の拡散係数の式として、領域I~IIIまで統一して使用できる式を得ることができた。なお、その際、窒素の拡散の活性化エネルギー $Q$ は、 $\alpha$ -Feの $Q$ の報告値<sup>(25)</sup>に近くなった。

### 参 考 文 献

- (1) A. U. Seybolt: Trans. AIME, 245(1969), 769.
- (2) J.-P. Lebrun, H. Michel and M. Gantois: Mém. Sci. Rev. Métall., 69(1972), 727.
- (3) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (4) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、芋野兵衛：日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (5) 曾根 匠、山中久彦：日本金属学会誌、41(1977), 620.
- (6) 浦尾亮一、小又 隆：金属表面技術、31(1980), 17.
- (7) T. Bell, Z. L. Zhang, J. L. Lanagan and A. M. Staines: Coat. Surf. Treat. Corros. Wear Resist., (1984), 164.
- (8) Z. L. Zhang and T. Bell: Surf. Eng., 1(1985), 131.
- (9) J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara, S. Kikuchi and I. Tamura: J. Mater. Sci., 21(1986), 2493.
- (10) J. Takada, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.
- (11) H. Miyamura, J. Takada, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.



- (12) F. El-Hossary, F. Mohammed, A. Hendry, D. J. Fabian and Z. Szaszne-Csih: Surf. Eng., 4(1988), 150.
- (13) E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti: Metall. Sci. Technol., 6(1988), 33.
- (14) S.-P. Hannula, P. Nenonen and J.-P. Hirvonen: Thin Solid Films, 181(1989), 343.
- (15) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih: J. Appl. Phys., 66(1989), 5598.
- (16) B. Billon and A. Hendry: Surf. Eng., 1(1985), 114.
- (17) B. Billon and A. Hendry: Surf. Eng., 1(1985), 125.
- (18) 源馬国恭、河上 護: 日本金属学会誌、52(1988), 701.
- (19) 大木喬夫: 熱処理、6(1990), 870.
- (20) C. Wagner: Z. Elektrochem., 63(1959), 772.
- (21) J. Pötschke, P. M. Mathew and M. G. Flohberg: Z. Metallkde., 61(1970), 152.
- (22) 土屋正行、泉山昌夫、今井勇之進: 日本金属学会誌、29(1965), 427.
- (23) V. G. Paranjpe, Morris Cohen, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. AIME, 188(1950), 261.
- (24) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 407.
- (25) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 1604.
- (26) D. Atkinson and C. Bodsworth: J. Iron Steel Inst., 208(1970), 587.

## 第4章 オーステナイト系304ステンレス鋼の窒素誘起変態

### 4.1 緒言

機械材料の表面硬化法として、1970年代よりイオン窒化法の開発研究がなされ<sup>(1)</sup>、放電用気体として窒素と水素の混合ガスが用いられているが、イオン窒化の機構および水素の果たす役割など、基礎的物性が十分明らかにされていない。また、特にステンレス鋼に対しては、通常の約773~873Kの窒化温度ではCrNが形成され、Crの固溶量の減少により耐食性が劣化することが問題になっていた。

著者は、第3章で示したように、オーステナイト系304ステンレス鋼のイオン窒化の研究を行っている際に、水素の混合割合が多く比較的低温(約623K)での窒化条件で、試料表面に粒界が顕著になるとともに、双晶やすべり線状の表面起伏を伴う変化が観察されることに気付いた。X線回折法により試料表面の変化について分析した結果、面心正方の窒化物(以下、 $Y_N$ 相と呼ぶ。)が生成されることが判明した。さらに、硬度が約Hv1500と硬く、CrNがほとんど形成されない窒化温度のため、未処理の試料に対して耐食性の劣化の度合いが少ない窒化層であることを見出した。

ほぼ同じ頃、Z. L. Zhang と T. Bell<sup>(8)</sup>は、SUS316鋼(17Cr-13Ni-2.5Mo)に対して673Kの温度で窒化を行い、耐食性の劣化しない窒化層の形成を報告した。その後、E. Angelini他<sup>(10)</sup>は、SUS316鋼に対し773Kで100.8ksと673Kで7.2ksの連続窒化を行うと、f.c.t.の $\epsilon'$ 相で構成される窒化層が形成され、耐食性が母材とほぼ同じであると報告した。さらに、 $\epsilon'$ 相の結晶構造やその窒素含有量の範囲が広いことを説明するために、特異な窒化物として報告されていたFeNiNのf.c.t.の窒化物を説明するための結晶構造モデル<sup>(13)</sup>を利用した。 $\epsilon'$ 相は、今回の $Y_N$ 相と結晶学的に類似点が多く、 $Y_N$ 相に対してもこのモデルを適用した。

次に、この $Y_N$ 相は不安定な窒化物であり、約723K以上の真空焼鈍により消滅し、過飽和に窒素を含む $\alpha$ 相に変態することも明らかになった。なお、焼鈍の際、先述の表面起伏の凹凸の差が小さくなるとともに、クラックが発生した。この一連の現象は、今までに報告例がなく、窒素が主体の600~800Kでの現象であるが、水素誘起変態と



類似した点が多い。

水素誘起変態とは、オーステナイト系ステンレス鋼に陰極電解法によって水素吸蔵を行うと、水素化物と考えられるY相<sup>(15)</sup>、および過飽和に水素を含んだεマルテンサイト相ε<sub>H</sub>が生成し、その後の室温での時効過程において、水素の脱蔵により水素化物が消滅し、試料表面にクラックを伴ってα相がマルテンサイト変態により形成される現象である<sup>(14)-(23)</sup>。数多くの研究者により水素誘起変態の機構が研究されているが、必ずしもその機構に関しては、統一した見解が得られていない。

本章は、窒素を比較的低温の窒化（以下、低温窒化と呼ぶ。）で吸蔵させた際、さらに焼鈍を加えて窒素を脱蔵させた際の、SUS304鋼を主としたオーステナイト系ステンレス鋼に生じる変化について、表面から窒化層内部にわたる分析を行い、水素誘起変態との比較をしながら、結晶学的・組織学的に研究したものである。

#### 4.2 試料および実験方法

試料は酸洗いされた市販のSUS304鋼の丸棒（直径20mm）を用いた。Table 4-1に試料の化学組成を示す。まず、Fig. 4-1に示すように、丸棒を厚さ8mmに水冷しながらカッターで切断後、さらに縦方向に半分に切断した。この試料を1323Kで3.6ks溶体化処理後酸洗し、#1200番までエメリー研磨した後、質量比80%リン酸-20%クロム酸の溶液で電解研磨を施した。その他に、Table 4-1に示すように、オーステナイト系ステンレス鋼として18Cr-20Ni鋼と18Cr-48Ni鋼を用いた。これらの試料は、15mm×7mm・厚さ3mmの板材で、1473Kで0.6ks溶体化処理後酸洗し、同様にエメリー研磨と電解研磨が施された。

さらに、比較のためオーステナイト系鉄合金として、Fe-30Ni鋼、Fe-32Ni鋼およびFe-26Mn-0.2C鋼が用いられた。これらの試料は、20mm×10mm・厚さ10mmの角材で、Fe-Ni系は1473Kで3.6ks後水冷、Fe-Mn系は1273Kで3.6ks後油冷の溶体化処理を行った。その後、#1200番までエメリー研磨し、さらに体積比10%過塩素酸-90%酢酸の溶液で電解研磨を施した。また、第2章に記したフェライト系430ステンレス鋼（試料作成法は第2章参照）も比較のため使用した。なお、以上の試料は、窒化装置に入れる直前に、試料表面をアセトンで脱脂洗浄した。

Table 4-1 Chemical composition of 18Cr-8Ni(type304), 18Cr-20Ni and 18Cr-48Ni stainless steels used in this work (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
18Cr-8Ni	0.056	0.53	1.81	0.037	0.025	8.26	18.36
18Cr-20Ni	0.07	0.50	1.39	0.003	0.006	20.15	18.03
18Cr-48Ni	0.08	0.50	1.45	0.002	0.004	48.22	18.12

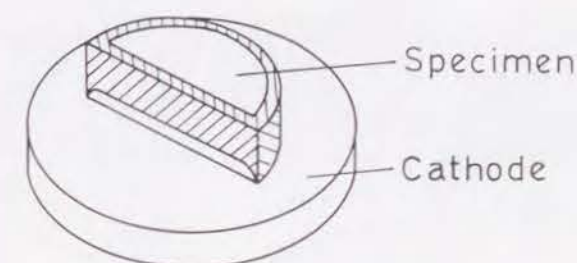


Fig. 4-1 Sketch of the specimen mounted on the cathode. The hatching marked on the specimen indicates the section modified by low temperature ion-nitriding.

次に、イオン窒化装置および窒化の手順に関しては、第2章に詳細に記述してあるので省略する。なお、イオン窒化後の試料は、窒化時の圧力のままで炉冷した。一部の試料は、約30s以内に窒化装置より取り出し、水中に急冷した。また、今回の実験条件は、以下の範囲内である。放電用気体体積混合比；N<sub>2</sub>20%+H<sub>2</sub>80%、圧力；665 Pa、処理温度；約623K、処理時間；0.18~36.3ks、放電電圧；約570V、放電電流密度；約30A/m<sup>2</sup>。

さらに、表面窒化層の熱的安定性を調べるために、イオン窒化後の試料を真空炉内（高温時の真空度 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Pa）で723K・823K・923Kの温度で所定の時間保持し、炉冷した。なお、一部の試料は水冷した。

イオン窒化後、さらに真空焼鈍後の試料は、X線回折・光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡(SEM)・X線マイクロアナライザー(EPMA)・微小硬度計などにより、表面から内部にわたる窒化層の分析を行った。組織観察には、この低温窒化後の試料は、体積比40%フッ酸-20%硝酸-40%グリセリンの腐食液を用いた。また、真空焼鈍後の試料



は、5%ナイトールを用いた。

### 4. 3 実験結果

#### 4. 3. 1 低温窒化により形成された窒化層の分析

水素の混合比率の大きい体積比 $N_2$ 20% -  $H_2$ 80%の放電ガスを用いて、通常の窒化温度より低い約623Kでイオン窒化処理を行うと、Fig. 4-1の斜線部に示すように、試料のほぼ全側面と上表面縁部(幅約1mm)が変質して、鈍い銀光沢を呈した。Fig. 4-2(a)は7.5ks処理後の試料表面のSEM写真、(b)は14.7ks処理後の光学顕微鏡写真である。このように、この変質部において結晶粒界が顕著に観察され、双晶やすべり線に類似した階段状の表面起伏が観察された。なお、この表面起伏の凹凸は、処理時間が短いと小さく、粒界が見える程度であるが、処理時間が2.1ksより長くなると粒内にすべり線状の条痕が発生する。

この表面起伏の形態と組織との関係をより明らかにするために、変質部の表面をダイヤモンドペーストにより軽く研磨し、フッ酸-硝酸-グリセリンの腐食液によりエッチングを行った。Fig. 4-2(c)に、14.7ks処理後の試料のエッチング後のSEM写真を示す。このように、表面起伏が発生していた場所には、表面起伏の条痕の方向とは対応しているが、それよりはるかに細かいすじが密に形成されていた。

この表面起伏を伴う窒化層は、表面からの硬度が約Hv1500と硬く、この硬化深さは、Fig. 4-3に示すように放物線則に従って増加した。最小自乗法によるFig. 4-3の直線の傾きから、窒化層先端の成長の速度定数を求めると、 $6.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。

表面変質層を結晶学的に調べるために、試料表面からX線回折測定(Co管球、35kV-20mA)を行った。Fig. 4-4に29.1ks処理後の試料表面のX線回折図形( $2\theta$ ;  $40^\circ \sim 110^\circ$ )を示す。母相のオーステナイト相の回折線のほかに、 $\gamma(111) \cdot \gamma(200)$ 回折線の低角度側に強い回折線が新しく出現しているのが見られ、さらに弱い3本の回折線が測定された。Bunnチャートを作成して、この5本の回折線が満足されるように同定したところ、軸比 $c/a$ が約0.965の面心正方晶の構造を有する結晶が生成していると考えことができ、この構造と仮定して逆算した回折線は、実験値とよく一致した。詳細は後述するが、表面部分には窒素がかなり含まれており、窒素を過飽和に吸蔵し、

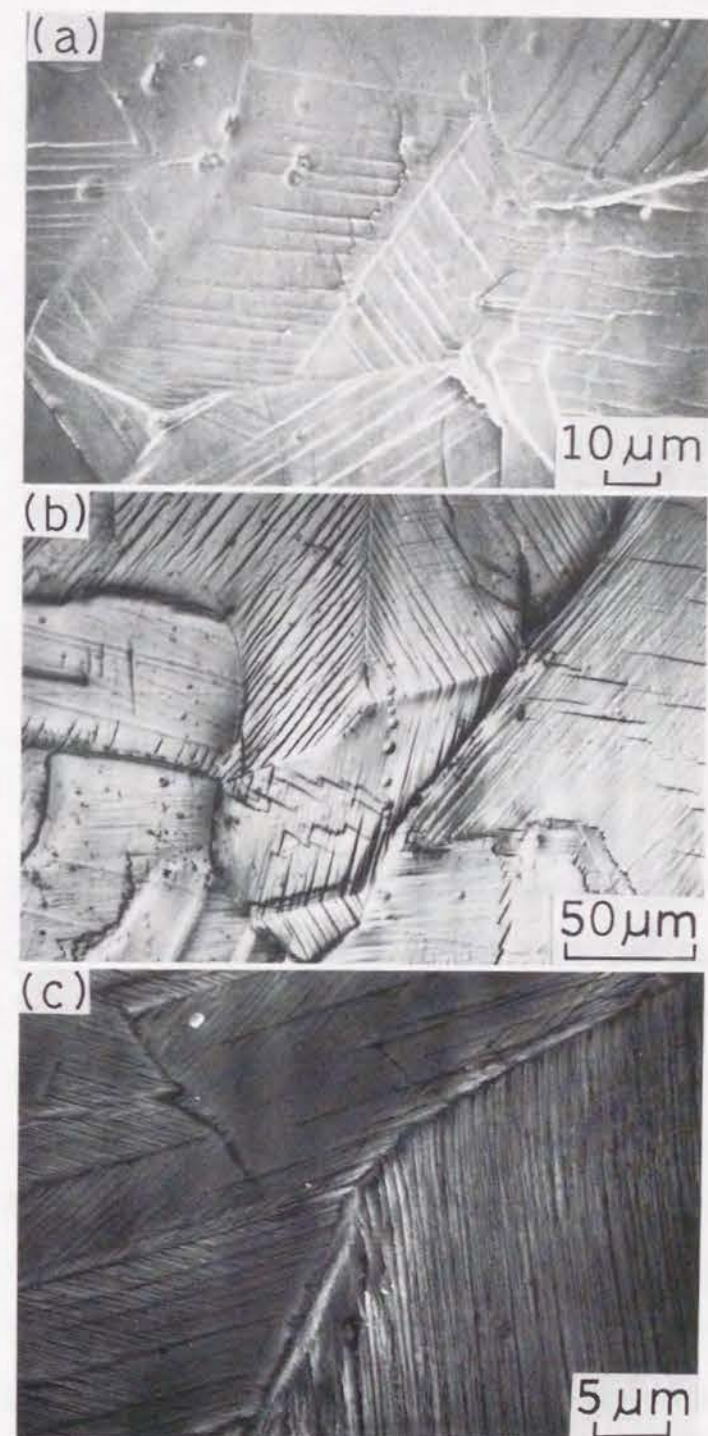


Fig. 4-2 (a) Scanning electron micrograph and (b) optical one of the surface relief on the specimens induced by low temperature nitriding at about 623 K for 7.5 ks and 14.7 ks, respectively. (c) Microstructure of the surface layer modified by low temperature nitriding for 14.7 ks.



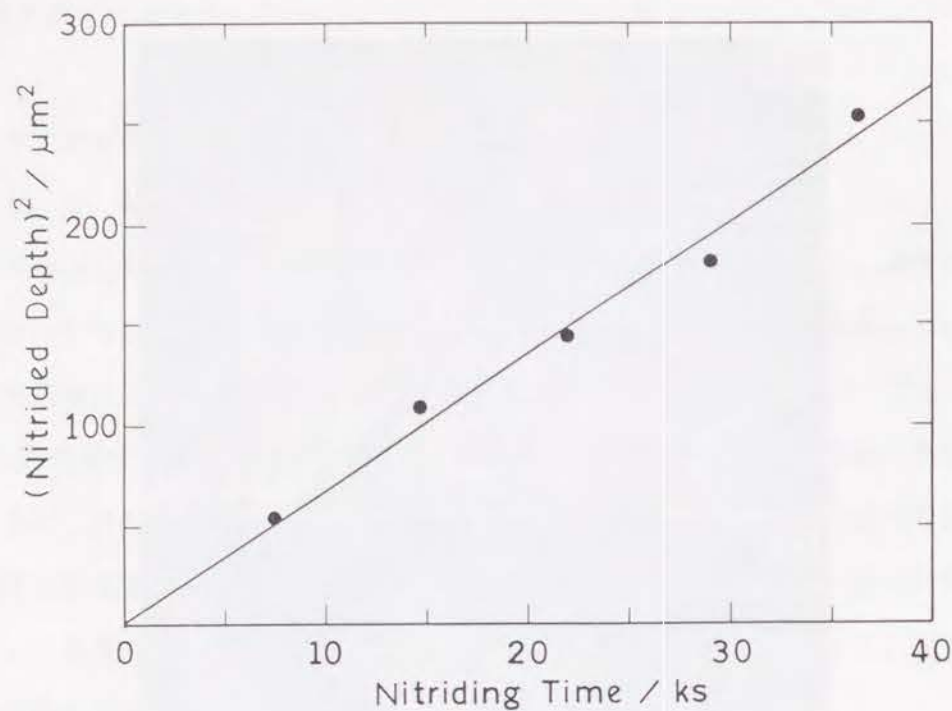


Fig. 4-3 Square of the thickness of the nitrided layer as a function of the nitriding time for type 304 steel at about 623 K.

表面窒化層内に面心正方晶の窒化物が形成されたものと考えた。この面心正方晶の窒化物を、水素誘起変態で観測されるf.c.c.構造の水素化物Yと対応付けて、Y<sub>N</sub>と表現する。窒化物Y<sub>N</sub>相は、水素の場合のY相と異なり常温で安定である。

Fig. 4-5に、0.6ksから36.3ksまで低温窒化処理を行った試料表面からのX線回折図形を比較して示す。この図より明らかなように、処理時間の増加と共に窒素の含有量が多くなり、格子定数が増大してY<sub>N</sub>回折線は低回折角度側に移動する。また、窒化物の成長に対応して、回折強度が増加し半値幅が減少する。母相のγ相の回折強度は弱まり、約14.7ks処理でY<sub>N</sub>相回折線の変化は減少し安定する。

ここで、Y<sub>N</sub>相の回折線について、処理時間に対する回折角度の変化をFig. 4-6に示す。この図で、Y<sub>N</sub>(220)とY<sub>N</sub>(222)の回折線が一部しか記されていないのは、Fig. 4-4からも明らかなように、回折強度が弱く半値幅も広いために、窒化時間が長くないと検知できないためである。図中の黒丸印(●)は実験値であり、Bunnチャートより得られた軸比c/aをもとに、面心正方晶と仮定して逆に算出した回折角度が白丸印(○)である。回折線Y<sub>N</sub>(111)、Y<sub>N</sub>(200)およびY<sub>N</sub>(311)で黒丸のみの点は、ほぼ白丸と黒

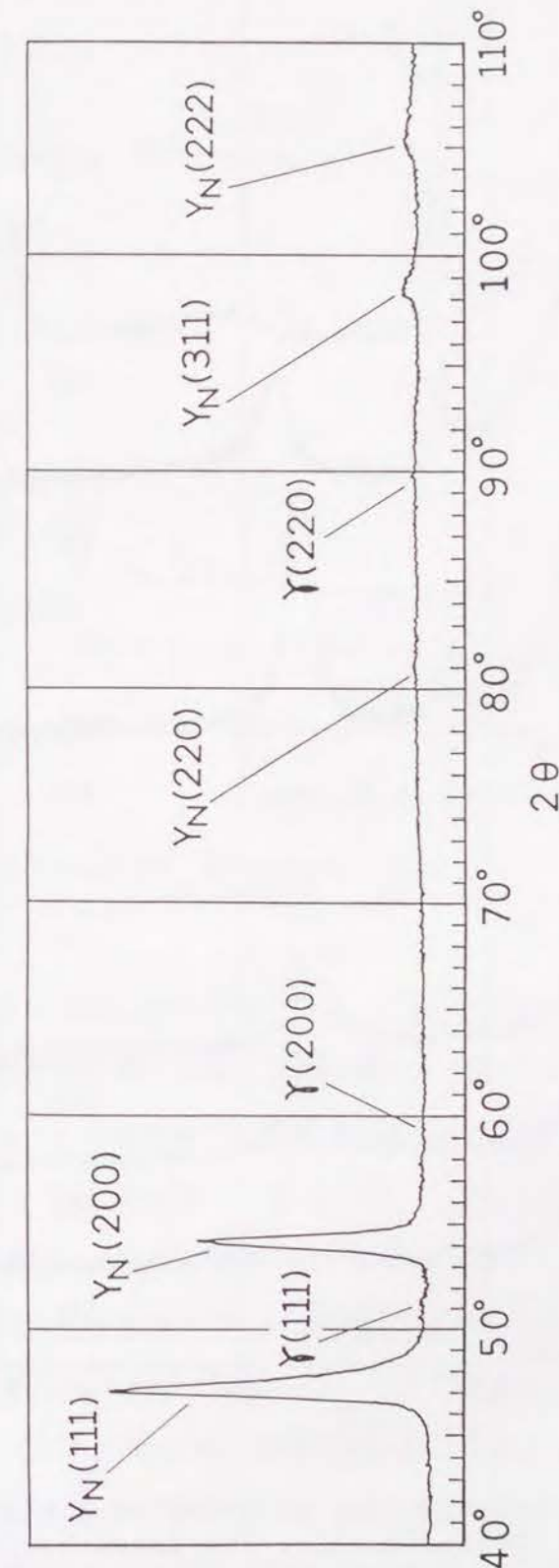


Fig. 4-4 X-ray diffraction pattern taken from the specimen modified by low temperature nitriding at about 623 K for 29.1 ks.



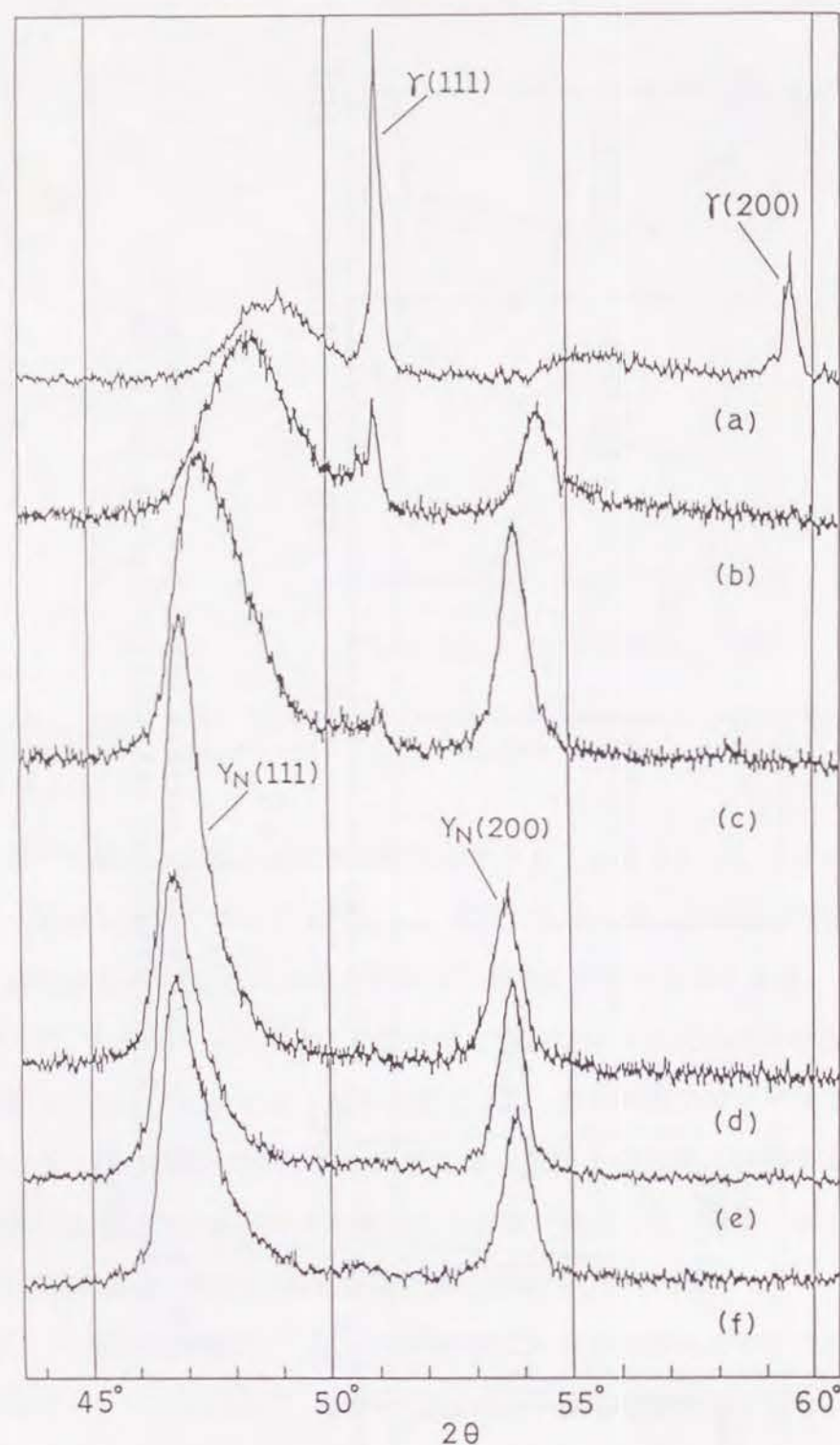


Fig. 4-5 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the nitrided specimens after low temperature nitriding at about 623 K for (a) 0.6 ks, (b) 2.1 ks, (c) 7.5 ks, (d) 14.7 ks, (e) 29.1 ks and (f) 36.3 ks.

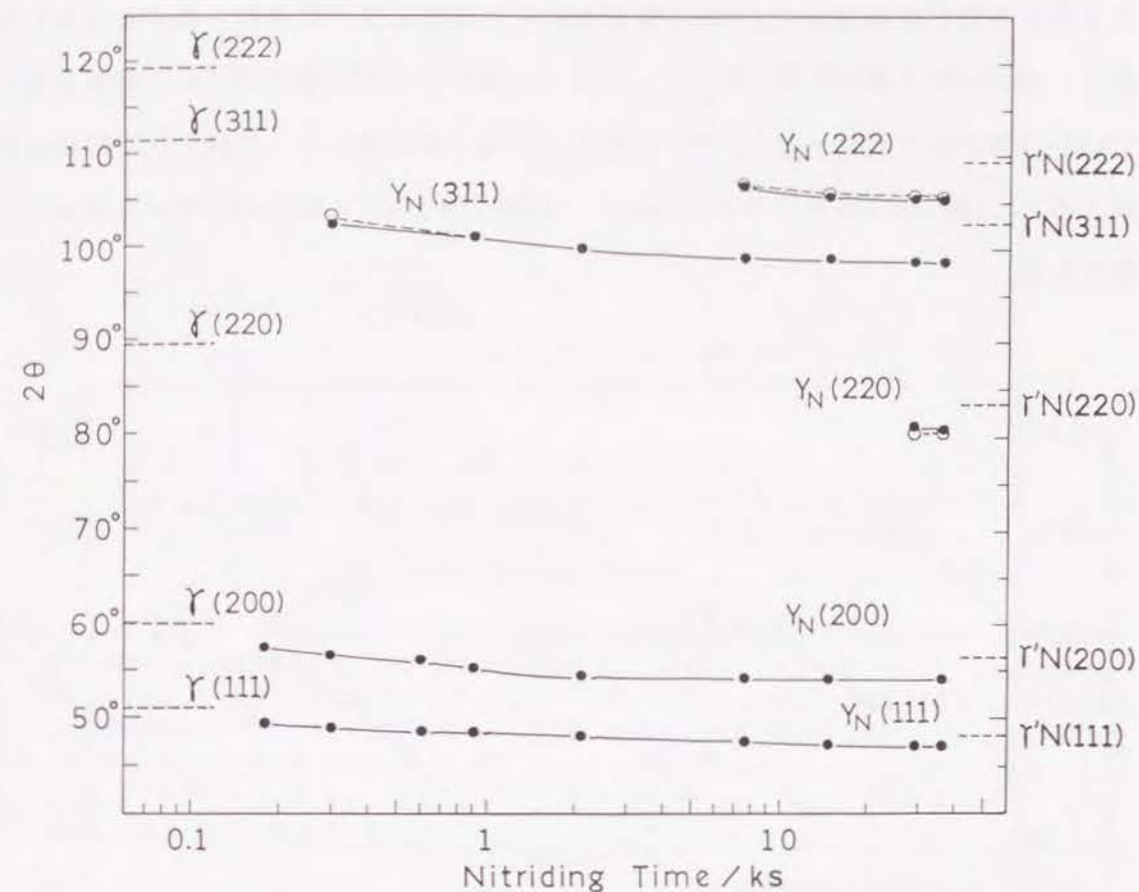


Fig. 4-6 Change in X-ray diffraction peak positions of  $\gamma_N$  phase with the nitriding time.

丸が一致して重なったためである。なお、Fig. 4-6で、左側の縦軸より引かれた点線は、母相の $\gamma$ 相の回折線の位置、右側の縦軸より引かれた点線は、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (図中 $\gamma'$ Nと略記する。)の窒化鉄の回折線の位置で参考のため記す。

次に、Fig. 4-7は、Bunnチャートより得られた軸比 $c/a$ と、Fig. 4-6の計算(白丸)に用いた格子定数 $a$ 、 $c$ の窒化時間に対しての変化を示す。なお、図で0.359と0.380の値は、各々母相である $\gamma$ 相と $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの窒化鉄の格子定数を示す。Fig. 4-7より明らかなように、 $a$ 軸は窒化時間と共に伸び、2.1ksぐらいから飽和状態になり、約0.393 nmに収束する。一方、 $c$ 軸の方は初期に伸びを示すが、2.1ksぐらいで最小値約0.358 nmをとり、その後再び伸び始め約14.7ksで一定値約0.380nmになる。軸比 $c/a$ も2.1ksぐらいで最小値約0.915となり、約14.7ksで一定値約0.965になる。なお、 $c$ 軸が最小値を示す窒化時間2.1ksと、先述のように粒内に双晶やすべり線状の表面起伏が現わ



れ始める時間がほぼ等しく、c軸の異様な動きと表面起伏が関連性を有する可能性を持つ。a軸とc軸は窒化時間に対してこのように変動するが、最終的には、母相に対してa軸・c軸が各々約10%と6%伸びた面心正方晶の構造をとる。なお、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと比較すると、a軸は約3%伸びるが、c軸は2.1ks窒化時の約6%縮んだ状態からほぼ同じ値となる。

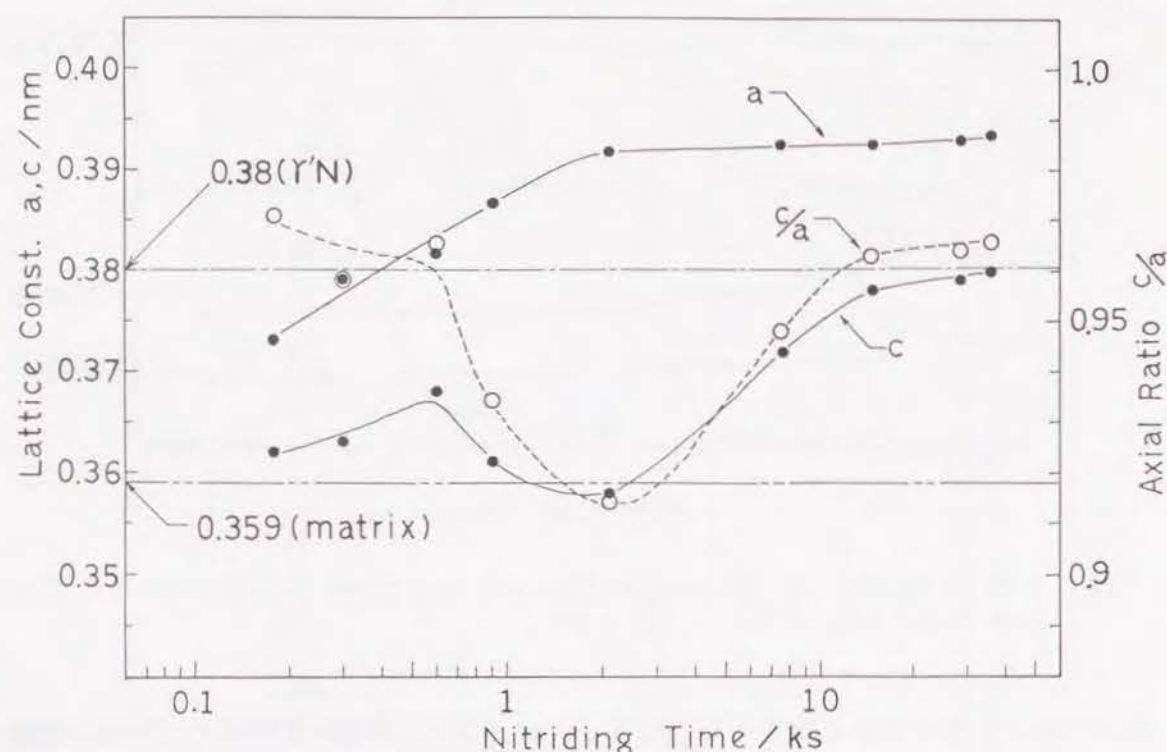


Fig. 4-7 Change in lattice constants and axial ratios of  $\gamma'$  phase with the nitriding time.

また、Fig. 4-8(a)に示すように、0.6~36.3ks窒化された試料表面からNK $\alpha$ 線によるEPMA分析を行い、窒素含有量を求めた。なお、図中の縦軸は、第3章のSUS304鋼の窒化層の窒素濃度分布曲線(Fig. 3-8)を求めた時に用いた、NK $\alpha$ 線の強度と窒素濃度の関係を利用した。この図より、窒化時間と共に表面窒素濃度は約6.3mass%から単調に増加し、14.7ksぐらいで飽和状態となり、約9.6mass%に収束する。図中に、参考のため $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの窒素濃度5.9mass%の位置を示すが、この図より窒化時間の短い時から $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nより窒素濃度が高く、最終的には約1.6倍の窒素濃度となる。

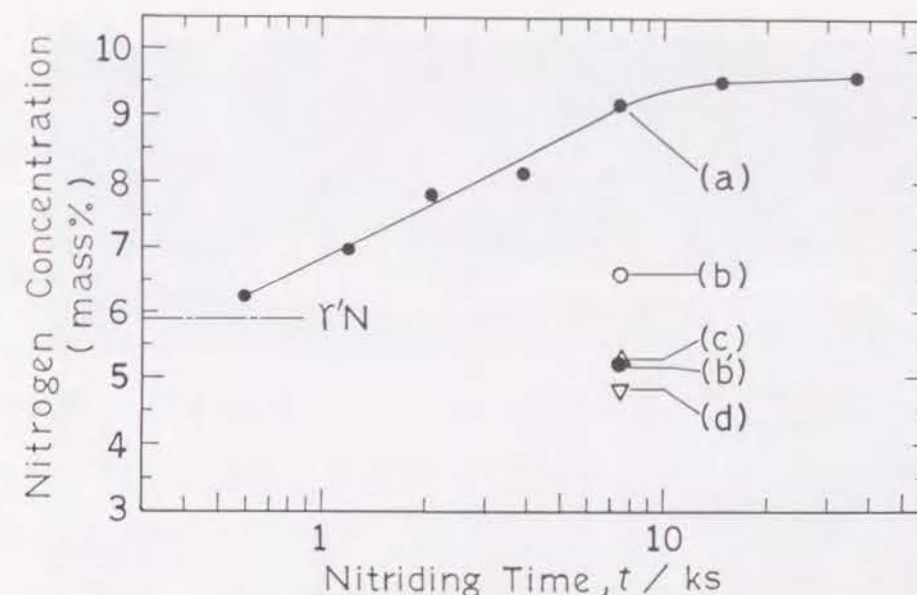


Fig. 4-8 (a) Change in nitrogen concentration at the surface of the specimens ion-nitrided at about 623 K with the nitriding time. The points of (b), (b'), (c) and (d) indicate nitrogen concentration at the specimen surface ion-nitrided at about 623 K for 7.5 ks followed by vacuum-annealing of (b) 723 K-7.2 ks, (b') 723 K-28.8 ks, (c) 823 K-7.2 ks and (d) 923 K-7.2 ks.

次に、表面窒化層の深さ方向の分析を行った。まず、Fig. 4-9に示すように、表面窒化層の組織観察を行った。窒化層は、薄いために斜め研磨を行った。例えば、Fig. 4-9は21.9ks処理の場合であり、実際の窒化層厚さ12 $\mu$ mに対し、約2.1倍に拡大している。腐食液としては、フッ酸-硝酸-グリセリンを用いた。第3章で示したように、通常の窒化層の場合は、CrNが析出し耐食性が劣化するため、ナイトール等の弱酸で簡単に腐食されるが、この低温窒化では、Fig. 4-4や4-5のX線回折図形からもわかるようにCrNが析出されないため、ナイトール等ではエッチングできない。実際、第7章の機械的性質のところで説明するが、Fig. 7-8のように、0.5kmol/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中でポテンショスタットを用いてアノード側の分極曲線から耐食性を比較すると、通常の窒化では未処理に比較してアノード側の電流密度が2桁以上と大幅に増加し耐食性が劣化することを示すが、低温窒化では約1桁程度増加する程度で、劣化の度合いが少ないことがわかる。さて、Fig. 4-9の上半分が窒化層で、窒化層内にも母相と同じ $\gamma$ 粒界があり、粒内にはすじ状あるいは網目状の模様が現われており、この腐食模様は粒界を境に変化している。





Fig. 4-9 Microstructure of specimen ion-nitrided at about 623 K for 21.9 ks.

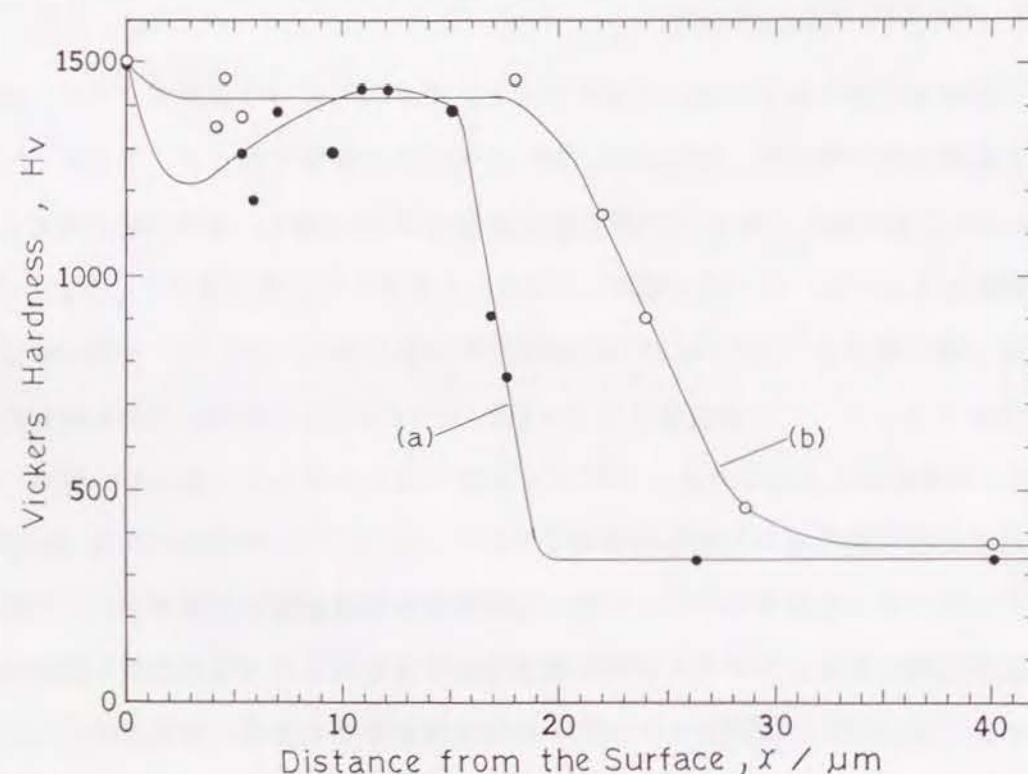


Fig. 4-10 Hardness profiles for specimens ion-nitrided at about 623 K for 36.3 ks; (a) and subsequently vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks; (b).

また、Fig. 4-10(a)は、軽荷重微小硬度計により、圧子荷重0.05Nで、36.3ks窒化された試料の窒化層断面に対し、硬さ曲線を求めたものである。表面からの硬度測定（圧子荷重0.25N）では、約Hv1500であったが、窒化層断面からの測定では、表面に近い側ではHv1200~1300と若干柔らかく、内部の方では約Hv1450と硬くなり、その後未窒化部まで急激に硬度が低下していた。

次に、窒化後の試料をリン酸-クロム酸系溶液で少しずつ電解研磨で除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定を行い、表面窒化層の深さ方向の結晶構造の変化を調べた。Fig. 4-11に29.1ks窒化した試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図からわかるように、窒化層の表面から内部まで $\gamma_N$ 相と母相の $\gamma$ 相のみで構成されている。なお、 $\gamma:N$ は、 $\gamma$ 相が窒素を固溶していることを示す。 $\gamma_N$ 相の回折位置は深いところほど高角度側に移動し、Fig. 4-5のように窒化時間を増加した時の試料表面からの回折パターンの変化と丁度逆の関係になっていることから、内部ほど窒素濃度が低いと考えられる。

そこで、窒化層断面の $NK_\alpha$ 線を用いたEPMA分析より、このことを確認した。Fig. 4-12(a)は、21.9ks窒化された試料を斜め研磨し、斜め研磨面をEPMAで分析し、窒素濃度分布曲線を求めたものである。なお、横軸は実際の窒化層深さに換算した。この図より、窒素濃度は試料表面の約9.5mass%から、窒化層先端部の約6.2mass%まで単調に減少し、その後急に低下していることがわかる。

#### 4. 3. 2 低温窒化により形成された窒化層の真空焼鈍による変化

低温窒化により形成される窒化層を、723K・823K・923Kで真空焼鈍（以下、単に焼鈍と記す。）を行い、その変化過程を調べてみた。

Fig. 4-13に約623Kで36.3ks低温窒化処理を行った後に、823Kで7.2ks焼鈍を行った時の表面変質部の形状変化の例を示す。このように焼鈍を行うと、窒化時に生じた表面起伏の凹凸は小さくなるが、同時にクラックの発生が認められる。クラックは主に粒界に沿って成長しているが、粒内を任意方向に伸びているものも認められる。また、粒内の表面起伏に沿っても幅の狭いクラックが生じていた。焼鈍温度の低い723Kでは、焼鈍時間が短い時は表面形状は余り変化せず、21.6ksより長い焼鈍でクラックが発生した。



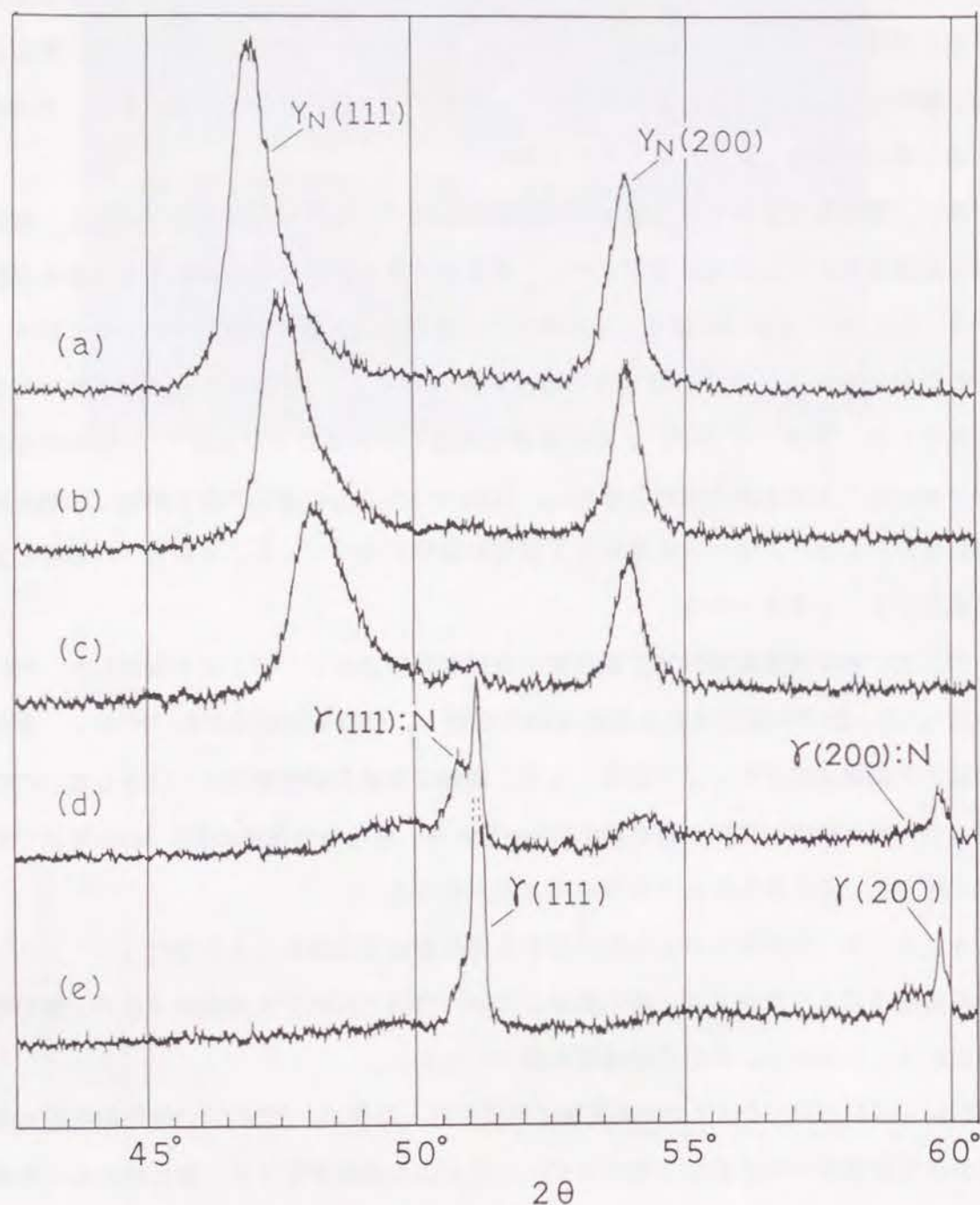


Fig. 4-11 Comparison among X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at about 623 K for 29.1 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 3  $\mu\text{m}$ , (c) 7.5  $\mu\text{m}$ , (d) 10  $\mu\text{m}$  and (e) 13  $\mu\text{m}$ .

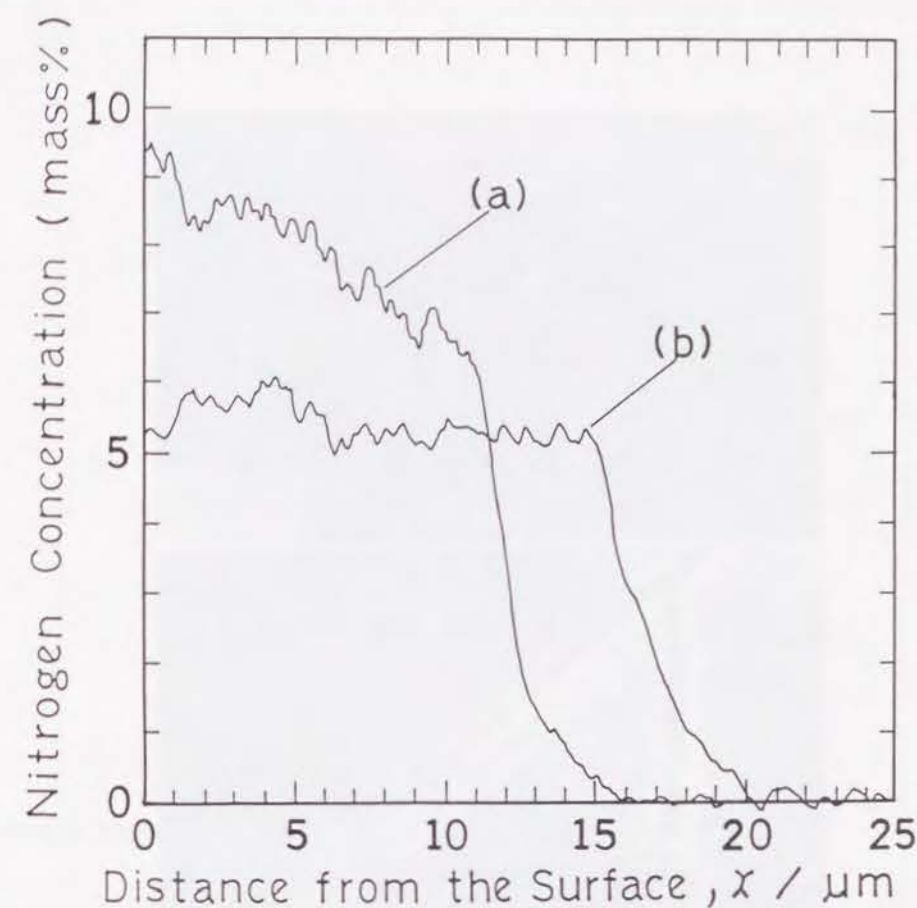


Fig. 4-12 Concentration profiles of nitrogen in specimens ion-nitrided at about 623 K for 21.9 ks; (a) and subsequently vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks; (b).

このような焼鈍による窒化層の変化を、試料表面からX線回折測定により分析した。Fig. 4-14に、未処理と各々2.1ks・3.9ks・7.5ks・14.7ksの間約623Kで低温窒化処理を行った試料を、さらに823Kで7.2ks焼鈍を加えた場合のX線回折図形を示す。この図より明らかなように、窒化時に形成された $\gamma_N$ 相が消滅し、 $\alpha$ 相の(110)回折線が出現し、 $\gamma$ 相と $\alpha$ 相の回折線が観察される。すなわち、焼鈍による脱窒素過程で、 $\alpha$ 相が変態生成すると判断される。 $\alpha$ 相の回折位置は、通常のFe-8Ni鋼の回折位置より低角度側にシフトし、半値幅も大きく、窒素が過飽和に固溶されていると考えられる。そして、 $\alpha$ 相の量は最初の窒化時間が長いほど多く、 $\gamma$ 相はそれの逆の関係になっている。



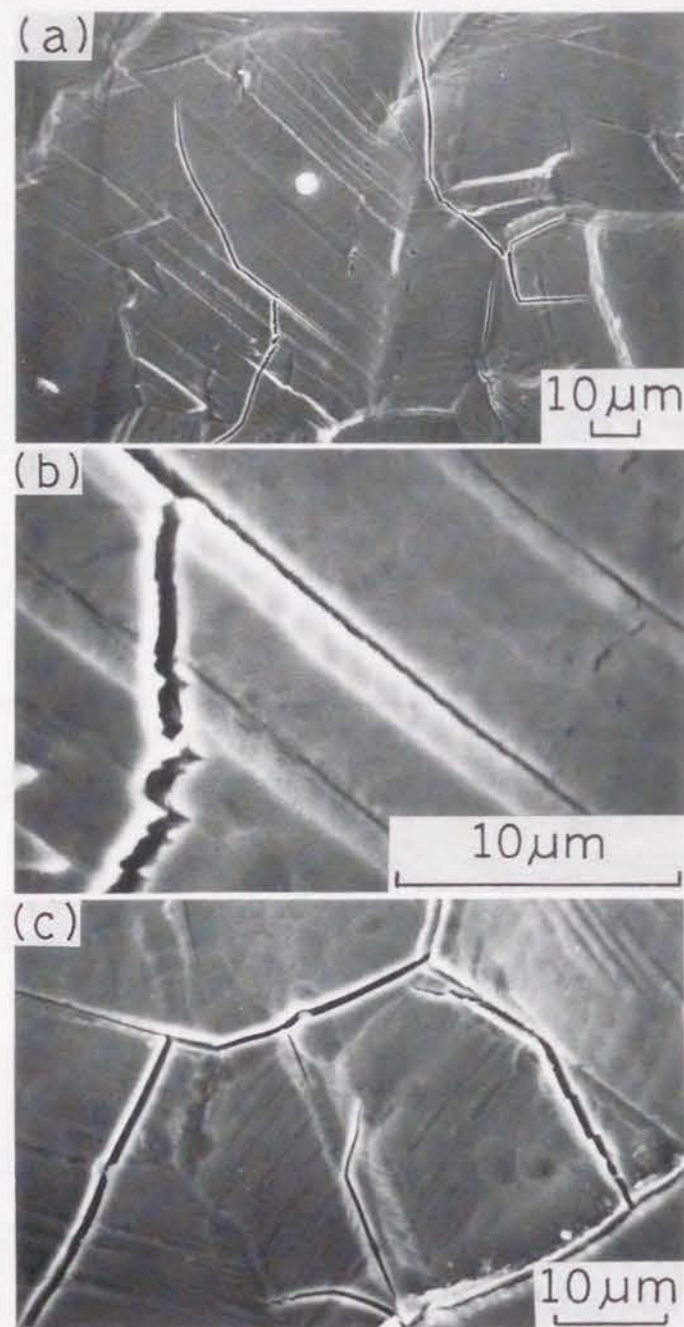


Fig. 4-13 Scanning electron micrographs of the surface cracks on the specimen caused by low temperature nitriding at about 623 K for 36.3 ks followed by vacuum-annealing at 823 K for 7.2 ks.

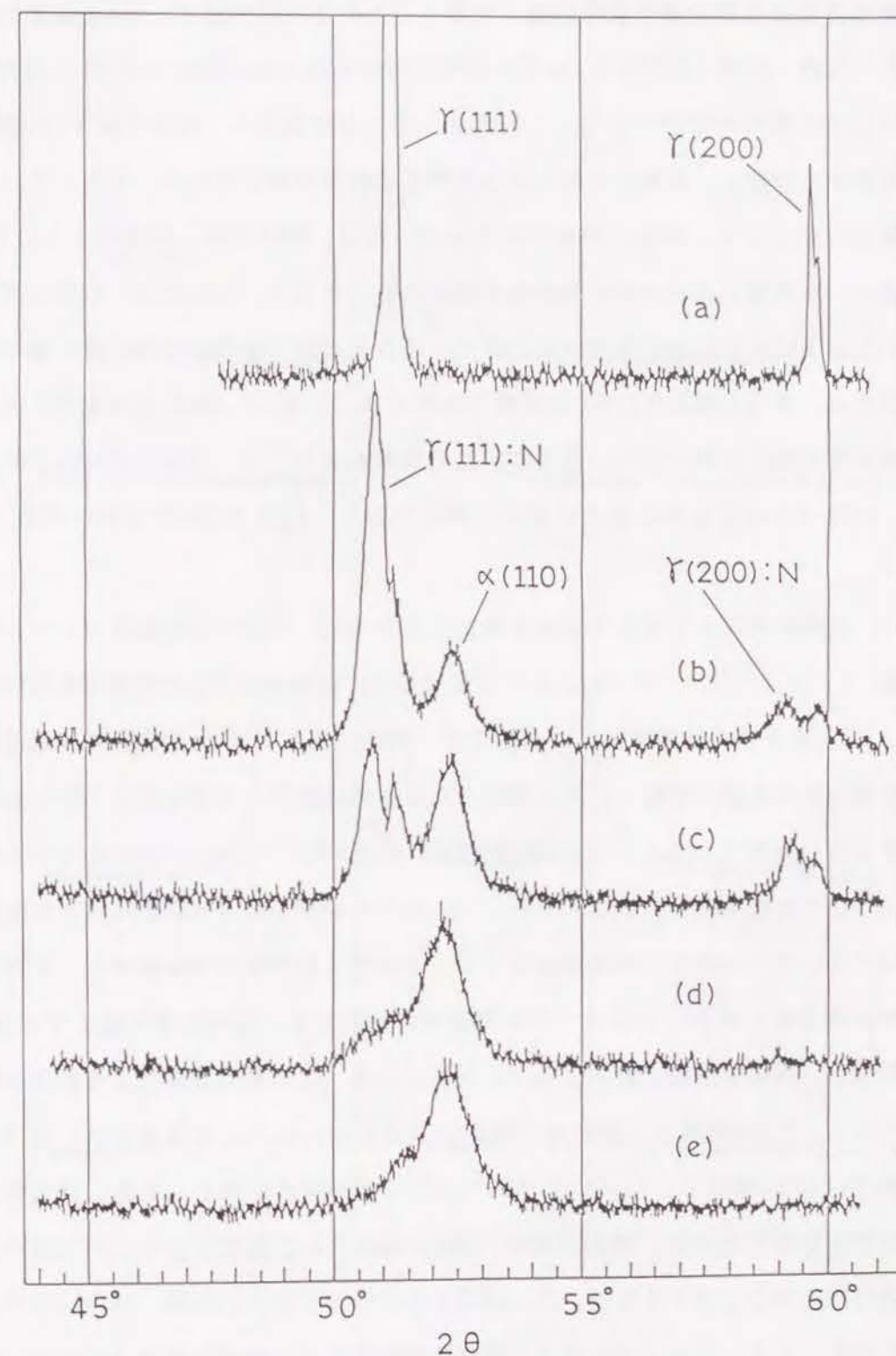


Fig. 4-14 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks after low temperature nitriding at about 623 K for (a) 0s(untreated), (b) 2.1 ks, (c) 3.9 ks, (d) 7.5 ks and (e) 14.7 ks.



焼鈍温度による窒化層の変化の違いを調べるために、約623Kで7.5ks低温窒化後の試料を、723K・823K・923Kで7.2ksずつ焼鈍を行い比較した。Fig. 4-15は、これらの試料からのX線回折図形である。この図より明らかなように、723Kでは $Y_N$ の回折線が高角度側に移動し、窒素の脱蔵によって格子定数が収縮している。また、 $Y_N(111)$ の半値幅が狭くなり、焼鈍の効果が出ている。次に、823Kでは、先述のように $Y_N$ 相が消滅し、半値幅の広い $\alpha$ 相の回折線が現われる。さらに、923Kでは、823Kと比較して、 $\gamma$ 相および $\alpha$ 相の回折強度が強くなり、それらの回折線の半値幅が狭くなり2つに分離する。クロム窒化物CrNの回折線も出現する。なお、7.5ksの低温窒化により、窒化層表面の硬度は約Hv1500になるが、この焼鈍により723K-7.2ksでは約Hv1100に減少し、823K-7.2ksでは窒化時とほぼ同じ硬さであり、923K-7.2ksでは約Hv700に減少する。

次に、焼鈍時間による変化の状況を検討するために、723Kでの焼鈍について、焼鈍時間を7.2・14.4・21.6・28.8ksと変化させた場合の試料表面からのX線回折図形を、Fig. 4-16にまとめて比較する。この図より、焼鈍時間と共に $Y_N$ の回折線が低温窒化時とは逆に高角度側に移動し、侵入固溶している窒素原子の脱蔵が生じ、格子間隔が縮小するのが推察される。 $Y_N$ の回折強度は、焼鈍時間が14.4ksぐらいから小さくなり、28.8ksではほぼ消滅している。また、14.4ksぐらいから弱く $\alpha$ 相が形成され始め、28.8ksでは $\gamma$ 相と $\alpha$ 相の2相構造になるが、 $\gamma$ 相中には窒素が残留固溶し、回折角度はやや低角度側にある。このように焼鈍温度が723Kでも、焼鈍時間を長くすれば $Y_N$ 相が消滅し、 $\alpha$ 相が生成されることがわかる。なお、この時の焼鈍による硬さの変化を調べると、7.2ks焼鈍では窒化時の約Hv1500から約Hv1100に低下するが、14.4ks焼鈍で約Hv1200に増加し、21.6ksでは約Hv1500の元の硬さに戻る。また、窒化時に発生した表面形状の変化は、焼鈍時間が7.2ksではほとんど変化がなく、14.4ksでは表面起伏の凹凸が少し小さくなり、21.6ks頃からクラックが入り始め、28.8ksでクラックの数が多くなる。このように硬さと表面形状の変化が、焼鈍時間が21.6ks付近から急になるが、Fig. 4-16に示すとおり21.6ksで $\alpha$ 相の回折線が明確に形成される時間と一致しており、 $\alpha$ 相への変態時に、硬度の上昇や表面クラックの発生がもたらされるものと考えられる。

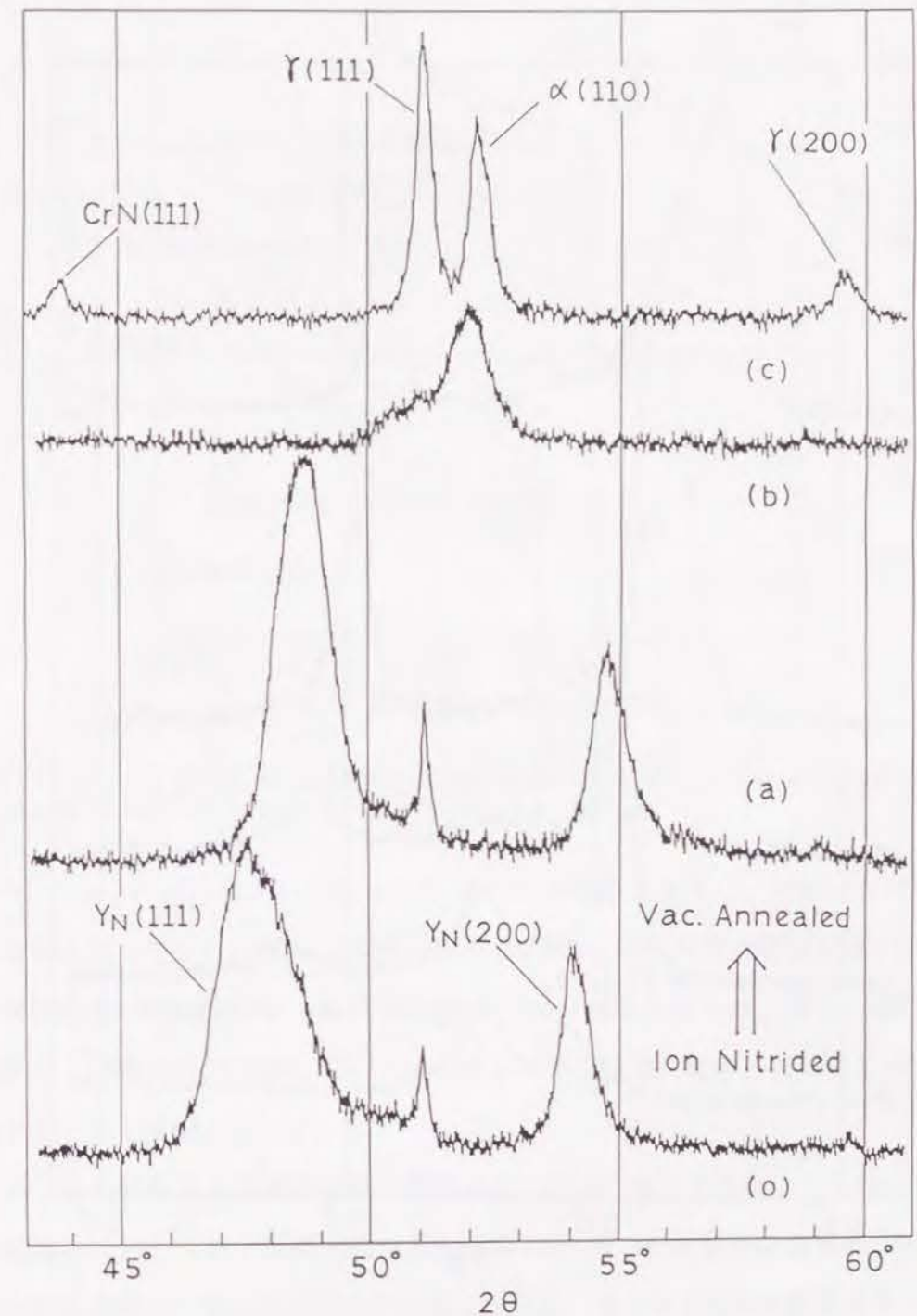


Fig. 4-15 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens vacuum-annealed for 7.2 ks at (a) 723 K, (b) 823 K and (c) 923 K after low temperature nitriding (o) for 7.5 ks at about 623 K.



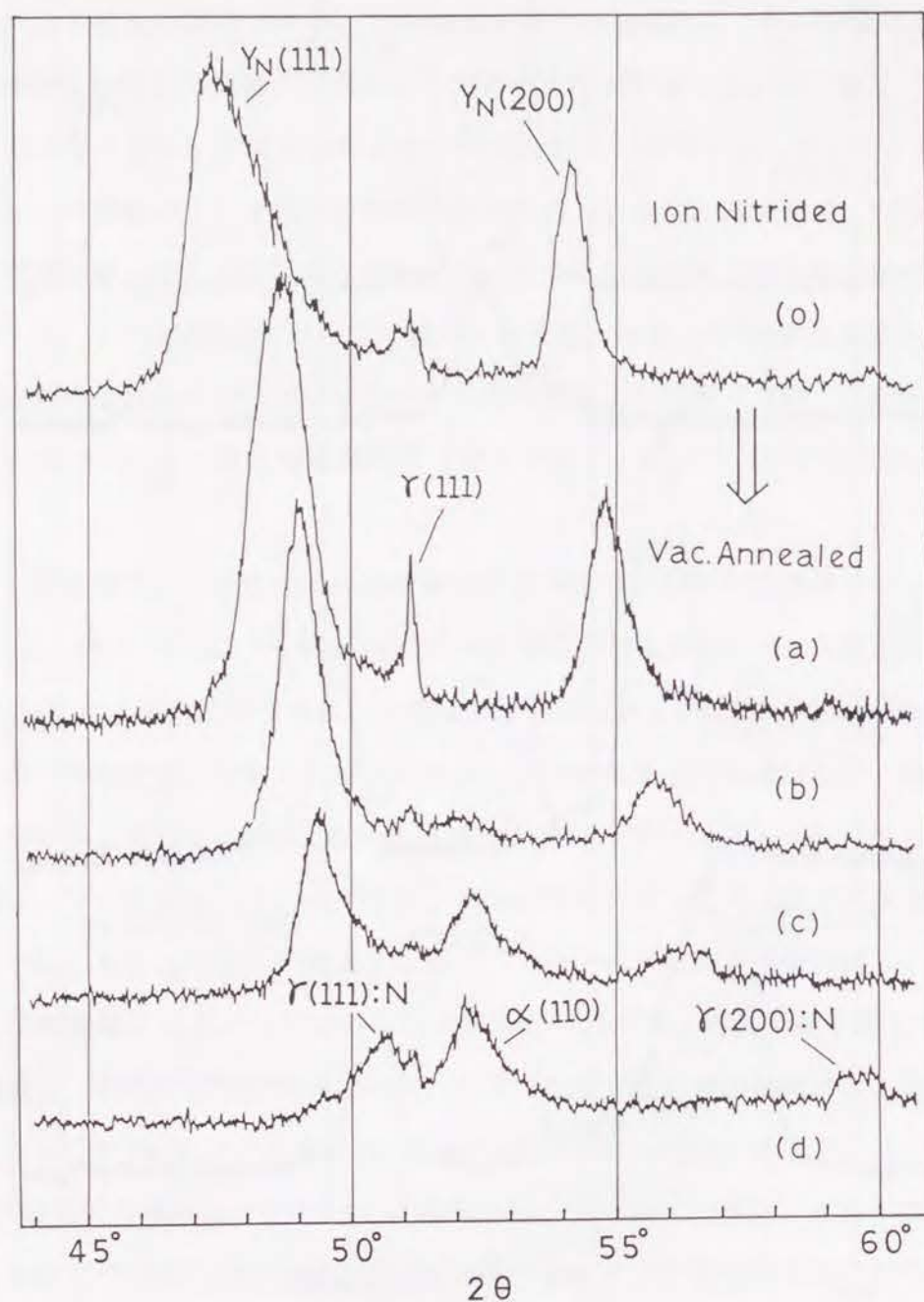


Fig. 4-16 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens vacuum-annealed at 723 K for (a) 7.2 ks, (b) 14.4 ks, (c) 21.6 ks and (d) 28.8 ks after low temperature nitriding (o) at about 623 K for 7.5 ks.

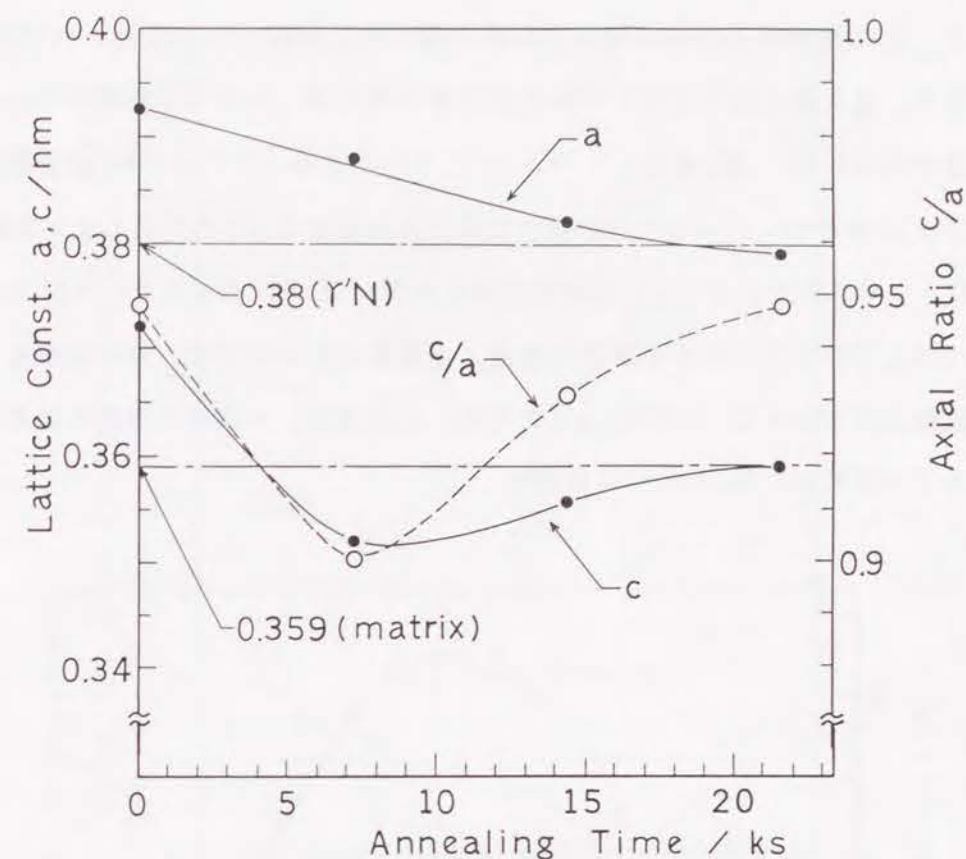


Fig. 4-17 Change in lattice constants and axial ratios of  $Y_N$  phase with the annealing time at 723 K.

また、Fig. 4-16に示された各々の $Y_N$ 相の格子定数を計算し、Fig. 4-17のように焼鈍時間に対してプロットしてみた。格子定数 $a$ は、焼鈍時間の増加と共に減少するが、格子定数 $c$ や軸比 $c/a$ は、約7.2ksの焼鈍で最小値をとった後、増加し始める。格子定数のこの変化の傾向は、Fig. 4-7の窒化時間の増加に対する表面の $Y_N$ 相の格子定数の変化と丁度逆になっている。

次に、焼鈍温度および焼鈍時間の関係をより詳しく調べるために、7.5ks低温窒化した試料に対し、723K・773K・823Kの温度で0.5～86.4ksの間真空焼鈍後水冷し、焼鈍後の試料表面のX線回折測定を行った。さらに、各々のX線回折図形を用いて、 $\alpha$ (110)、 $\gamma$ (111)および $Y_N$ (111)回折線の強度 $I(\alpha)$ 、 $I(\gamma)$ 、 $I(Y_N)$ を測定し、 $\alpha$ 相と他との強度比； $C(\alpha) = I(\alpha) / (I(\gamma) + I(Y_N))$ を、Fig. 4-18のように焼鈍時間に対してプロットしてみた。この図の縦軸は、 $\alpha$ 相の他の相に対する割合に相当するものであるが、横軸を対数目盛りにとると、焼鈍温度が低いほどより長い焼鈍時間を必要



とするが、どの焼鈍温度でもほぼ同じ勾配で最大値に到達する。また、(c)823Kの焼鈍温度では、最大値を過ぎると $\gamma$ :Nの回折強度が増すが、 $\alpha$ 相は半値幅が小さくなり回折位置が高角度側へ少し移動し、 $C(\alpha)$ の値が低下する。この $\alpha(110)$ 回折線の相対強度比 $C(\alpha)$ の変化が、アレニウスの式で表わされる過程によるものとして、文献(16)のように、クロスカット法によって活性化エネルギー $Q'$ を求めてみた。Fig. 4-19は、 $C(\alpha)=2.8$ となるまでに要する時間と温度との関係を示すもので、最小自乗法で求められた直線の傾きから $Q'=183\text{kJ/mol}$ を得た。この値は、 $\gamma$ 鉄中の窒素の拡散の活性化エネルギーの値 $168.5\text{kJ/mol}$ <sup>(24)</sup>に近い。

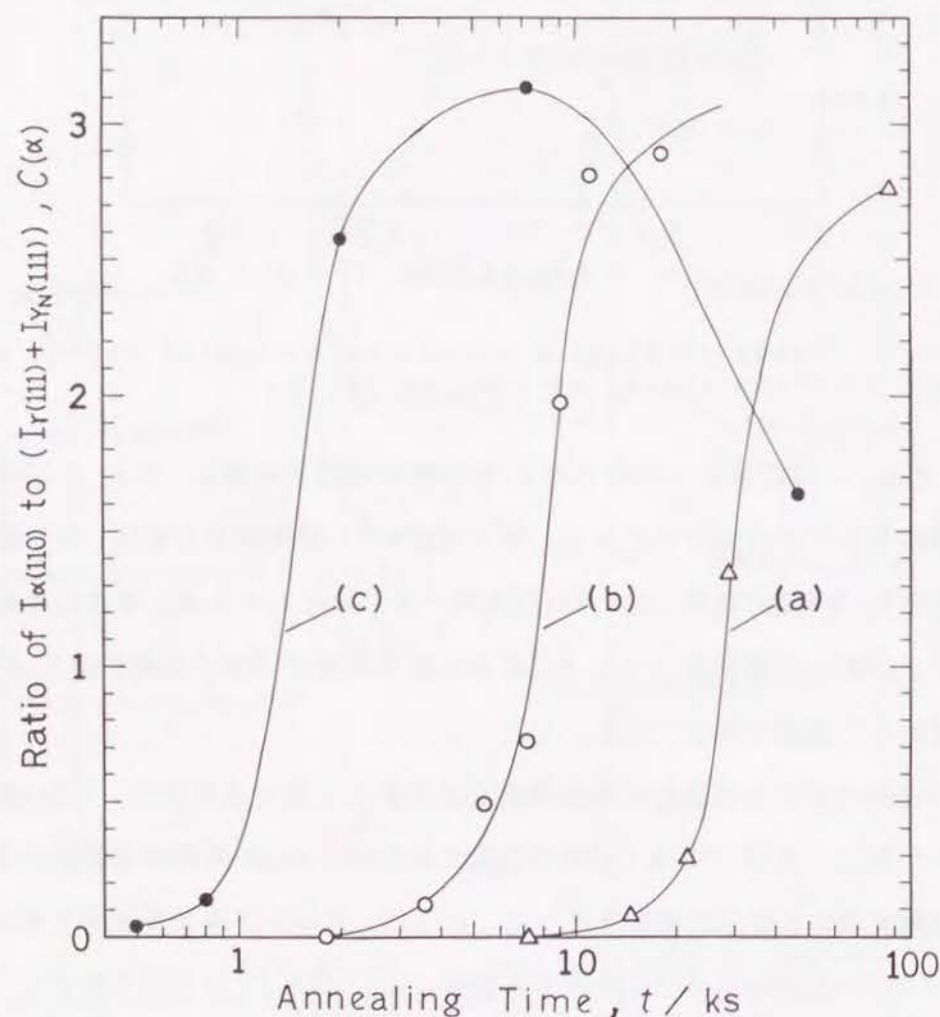


Fig. 4-18 Change in the ratio of X-ray peak intensity of  $\alpha(110)$  to sum of peak intensity of  $\gamma(111)$  and  $Y_N(111)$  with the nitriding time at annealing temperatures of (a) 723 K, (b) 773 K and (c) 823 K.

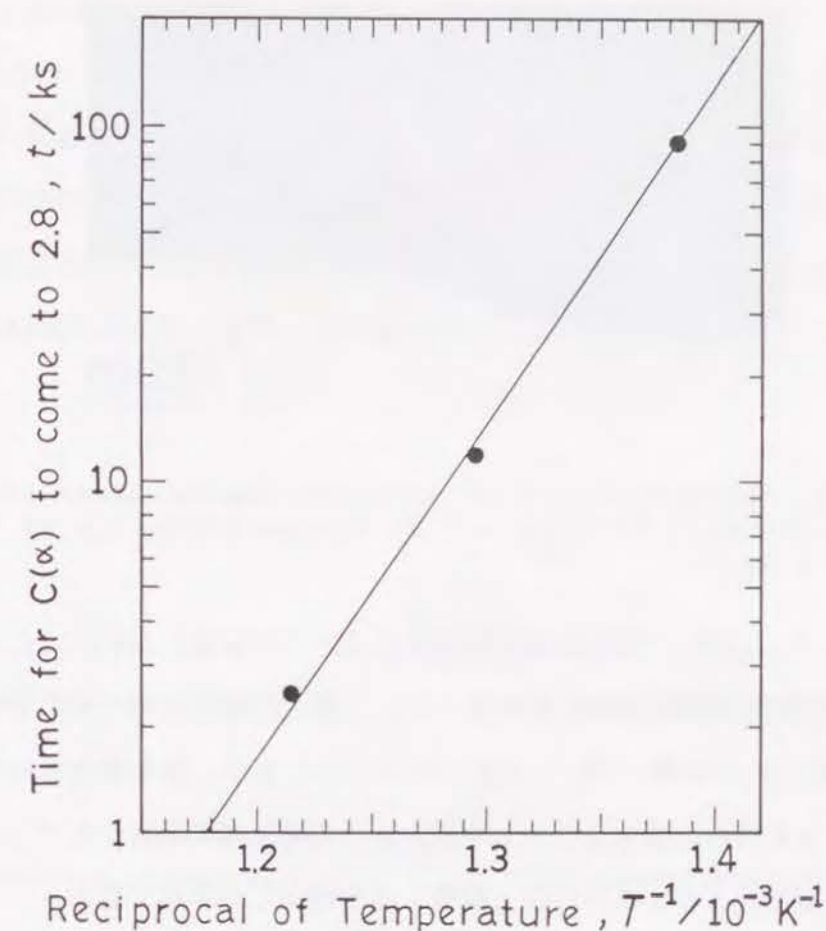


Fig. 4-19 Relation between the time necessary for  $C(\alpha)$  to come to 2.8 and temperature, where  $C(\alpha) = I(\alpha) / (I(\gamma) + I(Y_N))$ .

次に、窒化後真空焼鈍された試料の深さ方向の分析を行った。Fig. 4-20に、低温で21.9ks窒化し、その後823Kで7.2ks焼鈍後炉冷した試料の腐食組織を示す。試料は、斜め研磨を行い、腐食液はナイトールを用いた。低温窒化時にはCrNが析出されないため、ナイトールでは腐食できないが、焼鈍後はCrNが析出し、容易に腐食される。実際、第7章のFig. 7-8のところで説明するが、 $0.5\text{kmol/m}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ 中のポテンシオスタットによる分極曲線の比較から耐食性を比較してみると、未処理と比較して、低温窒化による耐食性の劣化の度合は少ないが、焼鈍後は通常の窒化温度での窒化層とほぼ同じアノード電流密度となり、耐食性はかなり劣化する。さて、この腐食組織より焼鈍後の窒化層は黒く腐食され、さらに内部には幅 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ・長さ $1\sim 2\mu\text{m}$ の白っぽい針状の物質が観察され、これが $\alpha$ 相と考えられる。



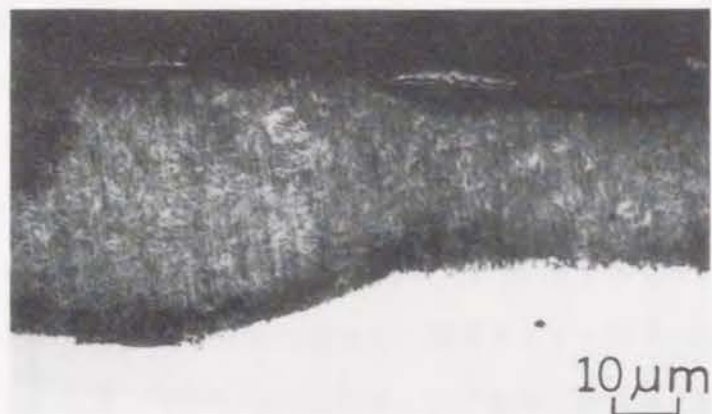


Fig. 4-20 Microstructure of specimen ion-nitrided at about 623 K for 21.9 ks followed by vacuum-annealing at 823 K for 7.2 ks.

また、Fig. 4-10(b)は、軽荷重微小硬度計により圧子荷重0.05Nで、36.3ks窒化後823Kで7.2ks焼鈍後の試料の窒化層断面に対し、硬さ曲線を求めたものである。表面からの硬度測定(圧子荷重0.25N)では約Hv1500であったが、窒化層内はHv1400前後の硬度を示し、窒化のみの場合より少しなだらかに未窒化部の硬さに低下した。なお、焼鈍後の方が硬化深さが大きいのは、拡散により増加したためである。

さらに、窒化後焼鈍した試料をリン酸-クロム酸系溶液で少しずつ電解研磨で除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定を行った。Fig. 4-21は、14.7ks低温窒化後、823Kで7.2ks焼鈍を加えた試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図からわかるように、形成される $\alpha$ 相は、表面部が一番多く、内部になるほど $\gamma$ :N相が多くなる。また、Fig. 4-22は、7.5ks低温窒化後、723Kで14.4ks焼鈍し、表面部に少量の $\alpha$ 相が形成された試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図から、 $\alpha$ 相は表面から形成され、内部はFig. 4-11の窒化のみの試料における内部変化に対応していることがわかる。

最後に、焼鈍後の試料に対し、EPMA分析により求めた窒素濃度を示す。まず、7.5ks低温窒化された試料を723K・823K・923Kで7.2ksさらに723Kで28.8ks焼鈍を行い、その試料表面からの窒素濃度の測定値をFig. 4-8の(b)、(c)、(d)、(b')に示す。これより、焼鈍によって試料表面の窒素濃度が減少することがわかる。また、母材のCrが全てCrNになった時の窒素濃度は4.6mass%であるが、(d)の923Kで7.2ks焼鈍後の試

料( $\gamma$ と $\alpha$ が分離し、 $\alpha$ 相の半値幅が狭いタイプ)はこの値に近いが、 $\alpha$ 相の半値幅の広い(c)や(b')では約0.8mass%大きくなっていた。また、Fig. 4-12(b)に示すように、21.9ks低温窒化した試料を823Kで7.2ks焼鈍した試料の斜め研磨面のEPMA分析より、深さ方向の窒素濃度分布曲線を求めた。この図より、窒化時には(a)のように表面から内部に向かって窒素濃度は減少したが、(b)では表面側が若干高いが、内部ではほぼ5.3mass%付近で一定で、平坦な丘状となった。

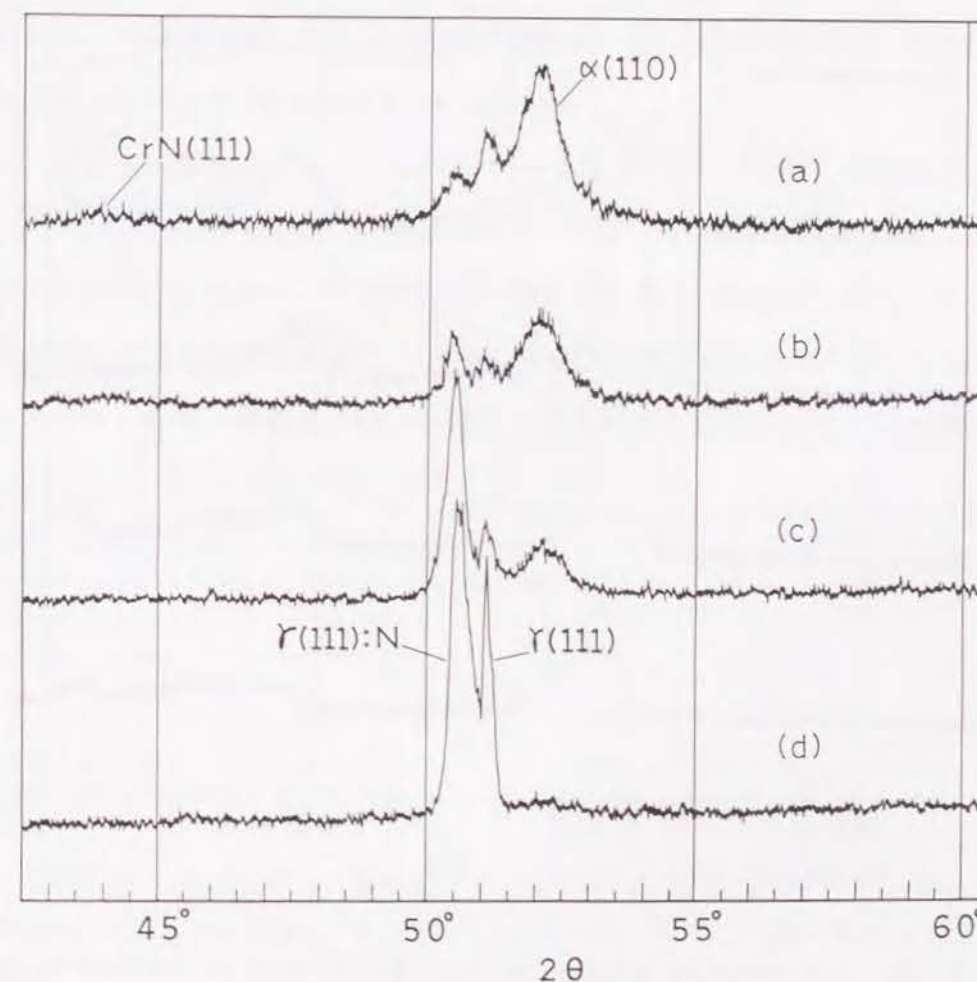


Fig. 4-21 Comparison among X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at about 623 K for 14.7 ks followed by vacuum-annealing at 823 K for 7.2 ks were electropolished for (a) 0  $\mu$ m, (b) 3  $\mu$ m, (c) 7  $\mu$ m and (d) 10.5  $\mu$ m.



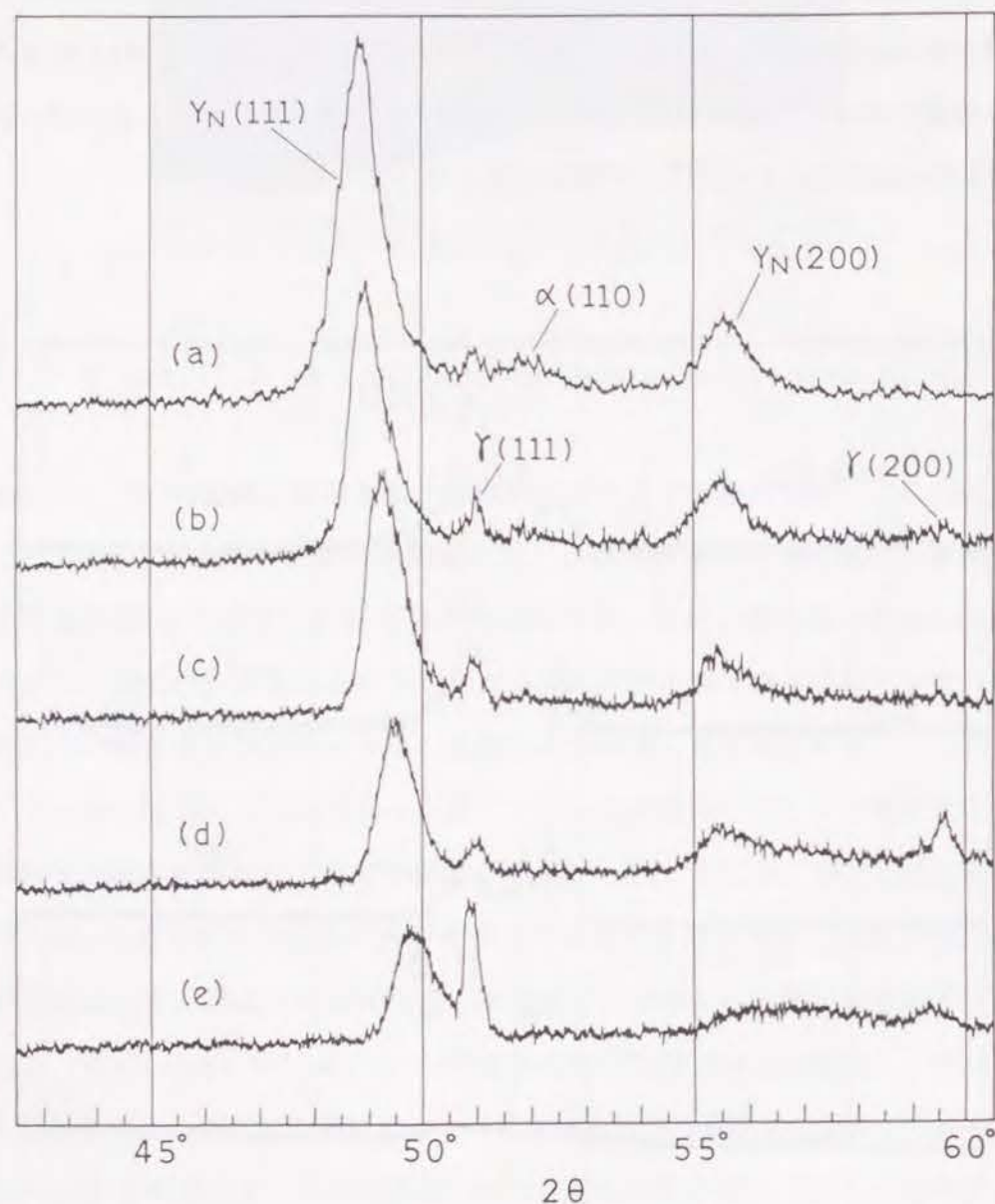


Fig. 4-22 Comparison among X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at about 623 K for 7.5 ks followed by vacuum-annealing at 723 K for 14.4 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 1.5  $\mu\text{m}$ , (c) 2.5  $\mu\text{m}$ , (d) 4.5  $\mu\text{m}$  and (e) 5.5  $\mu\text{m}$ .

#### 4. 3. 3 他の $\gamma$ 系ステンレス鋼および $\gamma$ 系鉄合金に対する結果

前節まで、 $\gamma$ 系304ステンレス鋼(18Cr-8Ni)に対して低温窒化と焼鈍時の変化を述べてきたが、他のステンレス鋼や $\gamma$ 系鉄合金に対しても同様な低温窒化および焼鈍を行い、処理後の試料表面からX線回折測定で分析することにより、この現象が発生する材料に関する必要条件を検討した。

まず、18Cr-8Ni鋼以外の $\gamma$ 系ステンレス鋼として、18Cr-20Ni鋼と18Cr-48Ni鋼に対して、約623Kで7.5ks低温窒化を行い、823Kで7.2ks焼鈍を行った。この結果、Table 4-2に示すように、窒化時には、全ての $\gamma$ 系ステンレス鋼において $Y_N$ 相が形成された。それに対し、焼鈍時には、18Cr-20Ni鋼では量は少ないが $\alpha$ 相が形成されたものの、安定度の強い18Cr-48Ni鋼では形成されなかった。

次に、他の $\gamma$ 系鉄合金として、高Ni鋼のFe-30Ni鋼とFe-32Ni鋼、高Mn鋼のFe-26Mn-0.2C鋼に対して、約623Kで7.5ks低温窒化し、823Kで7.2ks焼鈍を行った。その結果もこの表に示す。これより、Fe-Ni系とFe-Mn系両者共に、低温窒化時に、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと窒素を固溶して低角度側に移動した $\gamma$ 相の強い回折線が観察されたが、 $Y_N$ 相は形成されなかった。また、焼鈍時には、Niは窒化物を形成しにくいため、Fe-Ni系は $\gamma$ 相

Table 4-2 Intensity of X-ray diffraction peaks taken from the specimens ion-nitrided at about 623 K for 7.5 ks; (A) and subsequently vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks; (B).

	(A); Nitrided	(B); Annealed
18Cr-8Ni	$\gamma$ (VW), $Y_N$ (VS)	$\gamma$ (W), $\alpha$ (S), CrN (VW)
18Cr-20Ni	$\gamma$ (W), $Y_N$ (S)	$\gamma$ (S), $\alpha$ (W), CrN (VW)
18Cr-48Ni	$\gamma$ (VW), $Y_N$ (M)	$\gamma$ (S), CrN (VW)
Fe-30Ni	$\gamma$ (VS), $\gamma'$ N (S)	$\gamma$ (VS)
Fe-32Ni	$\gamma$ (VS), $\gamma'$ N (S)	$\gamma$ (VS)
Fe-26Mn-0.2 C	$\gamma$ (VS), $\gamma'$ N (VS)	$\gamma$ (S), $\alpha$ (VS), Mn <sub>2</sub> N (W), Mn <sub>4</sub> N (VW)

VS = very strong, S = strong, M = medium, W = weak, VW = very weak



のみになり、一方、Fe-Mn系では $Mn_2N$ や $Mn_4N$ の窒化物が形成され、 $\gamma$ 相と $\alpha$ 相の回折線が観察された。ただし、18Cr-8Ni鋼の場合と異なり、 $\alpha$ 相は半値幅が小さく、 $\alpha$ 相の回折位置も $\alpha$ -Feとほぼ同じより、窒素固溶量は少ないと判断される。

また、第2章で説明した $\alpha$ 系430ステンレス鋼(17Cr)に対しても、同様な一連の処理を行った。Fig. 4-23に、(a)未処理、(b)約623Kで7.5ks窒化した時、(c)さらに823Kで7.2ks焼鈍した時の試料表面からのX線回折図形を示す。これより、(b)の窒化時には $\alpha$ 相の半値幅が非常に広くなり、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの弱い回折線も観測される。回折線がブロードになる理由として、内部ひずみが非常に大きいことや結晶粒が微細化あるいは非晶質化することが挙げられる。水素の多い雰囲気での低温での窒化であり、これ

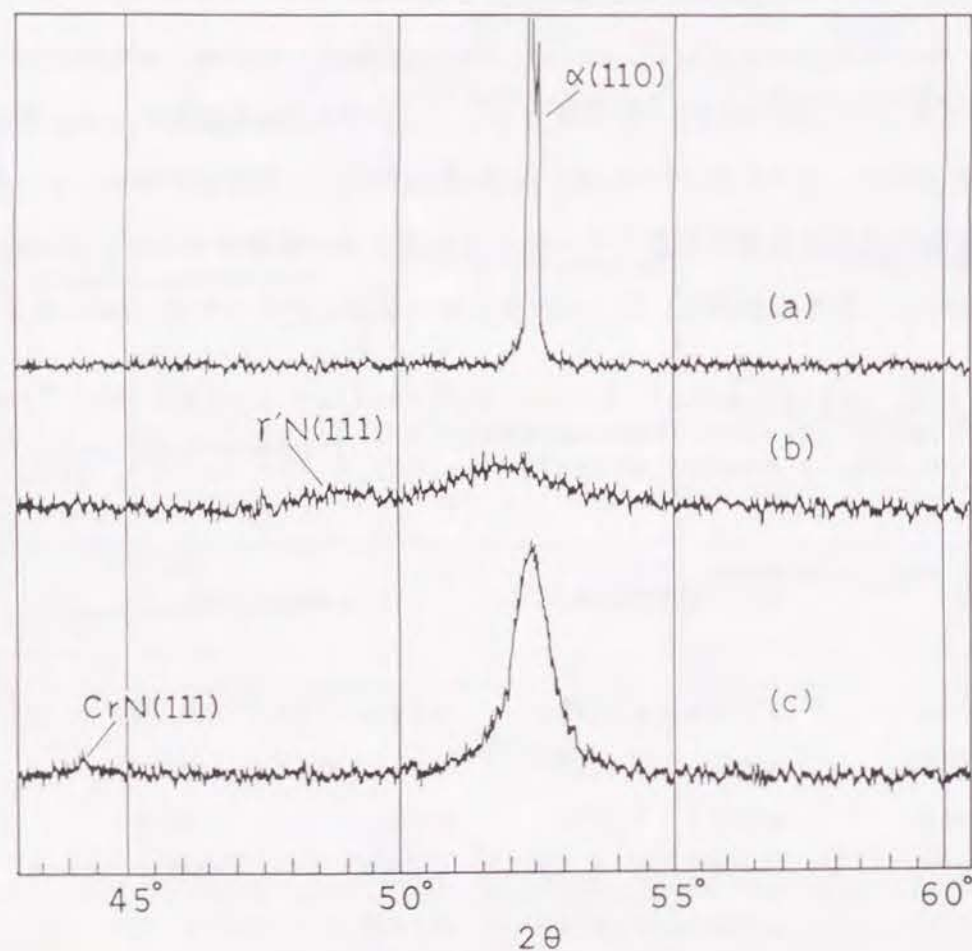


Fig. 4-23 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from SUS430 steels untreated; (a), ion-nitrided at about 623 K for 7.5 ks; (b) and subsequently vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks; (c).

らの要因が相乗的に働いていると考えられる。(c)の焼鈍後は、 $\alpha$ 相の回折線の半値幅が小さくなるが、823Kで7.2ksの焼鈍では、まだ(a)の未処理よりは半値幅が大きく、CrNの回折線も弱く現われていた。

以上より、低温窒化時に $\gamma'$ 相が形成され、焼鈍時に窒素を過飽和に含む $\alpha$ 相が形成されるためには、準安定 $\gamma$ 系Fe-Cr-Ni鋼であることが必要条件であると考えられる。

#### 4.4 考察

以上述べてきた実験結果を整理すると次のようである。準安定オーステナイト系ステンレス鋼に比較的低温でイオン窒化を施すと、面心正方の窒化物 $\gamma'$ が生成し、焼鈍によって過飽和に窒素を固溶した $\alpha$ 相が形成する。



すなわち、約623Kの低温で、体積比 $N_2$ 20% -  $H_2$ 80%の混合ガスを用いたグロー放電によってイオン窒化すると、陰極上に設置された試料表面に顕微鏡組織的变化が生じ、粒界が顕著になると共に双晶やすべり線状の表面起伏が現われ、X線的には窒素を過飽和に吸蔵した面心正方晶の窒化物 $\gamma'$ が形成される。この窒化層は $6.6 \times 10^{-15} m^2/s$ の速度定数で放物線則に従い成長し、表面硬度は約Hv1500になる。この窒化層を、さらに約723K以上で真空焼鈍を行うと、 $\gamma'$ 相が消滅し、過飽和に窒素を含む $\alpha$ 相とCrNが形成される。また、焼鈍後表面起伏の凹凸は少なくなるが、 $\alpha$ 相の生成とほぼ同じ頃に表面クラックが発生する。さらに、窒化時に約Hv1500を示す硬度は、焼鈍すると一般に減少するが、 $\alpha$ 相生成時にまた約Hv1500の硬度に戻る。

低温窒化による窒素の添加によって $\gamma'$ 相が形成され、しかも焼鈍によって脱窒素が生じ $\alpha$ 相が形成される過程は、水素吸蔵時に水素化物 $\gamma$ が形成され、時効で水素の脱蔵が生じる時に $\alpha$ 相が形成される過程と極めて類似している。この水素誘起変態の過程を(4-1)と同様に示すと、



すなわち、オーステナイト系ステンレス鋼に陰極電解法によって水素吸蔵を行うと、 $\gamma$ 相の格子間隔が膨張したf.c.c.の水素化物 $\gamma$ 相とh.c.p.の $\epsilon_H$ 相が生成し、室温時効によって水素化物が消滅し、表面クラックが発生すると共にマルテンサイトの $\alpha$ 相



と $\epsilon$ 相に変態するというものである。

前述(4-1)の現象を窒素誘起変態と考えてNITと略記し、後述(4-2)の水素誘起変態をHITと略記し、ここで両者の変態機構を比較してみる。まず、HITの場合、陰極電解法によって水素を鋼中の拡散速度より大きい速さで過飽和に侵入固溶させると、水素化物 $Y$ および $\epsilon_H$ 相が形成される。一方、NITでは、水素の多い雰囲気のもとで $N_2-H_2$ 系の直流放電を用いてf.c.t.の窒化物 $Y_N$ が形成される。この時、窒化温度が約623Kと比較的低温で窒素の拡散速度が遅いために、窒素が過飽和に吸蔵され、f.c.t.の窒化物が形成されるものと考えられる。なお、NITには、HITのようにh.c.p.の $\epsilon$ 相がないが、 $\epsilon$ 相は573K以上で不安定なため<sup>(18)</sup>に形成されないものと考えられる。

ここで、 $Y_N$ 相の結晶構造について、もう少し詳細に考察する。 $Y_N$ 相の結晶構造について特徴的なことは、格子定数と含有窒素濃度がかなり変化することと、ある程度窒化されると、代表的な窒化物である $\gamma'-Fe_4N$ と比較して、a軸側が少し伸びc軸側が若干収縮したf.c.t.の構造になることである。f.c.t.の構造をした鉄系の窒化物としては、今までに以下のような報告例がある。

まず、R. J. ArnettとA. Wold<sup>(13)</sup>は、Fe-Ni合金の窒化を研究している際に、FeとNiの比が1:1の時、623Kのアンモニアによるガス窒化を利用して、FeNiNの新相が形成されることを見出した。このFeNiNの単位胞として、Fig. 4-24(b)のように、 $(1/2, 1/2, 1/2)$ の立方格子の中心位置以外に4つのc軸の中心にも窒素が入った構造を提唱し、(a)の $\gamma'-Fe_4N$ の単位胞に比較して、a軸が少し伸び、c軸が少し圧縮されるとした。さらに、より基本的な単位胞として、同図(b)中の一点鎖線で示したb.c.t.構造をあげ、その格子定数 $a_0 = a/\sqrt{2} = 0.283nm$ 、 $c_0 = c = 0.3713nm$ を示した。

次に、E. Angelini他<sup>(10)</sup>は、SUS316鋼(19Cr-13Ni-3Mo)に対し、体積比25% $N_2-75\%$   $H_2$ の放電ガス500Paを用いて、773Kで100.8ksさらに673Kで7.2ksの計108ks連続してイオン窒化を行い、 $\epsilon'$ 相で構成される窒化層を形成した。 $\epsilon'$ 相は、 $Y_N$ 相と同様に広い範囲で含有窒素濃度が変化し、 $\gamma'-Fe_4N$ をa軸側に膨張し、c軸側に圧縮した構造をしている。さらに、彼らは、 $\epsilon'$ 相をFig. 4-24(b)のようなFeNiNのモデルで説明し、窒素濃度が変化する理由として、c軸上の4つの窒素の充填の割合によるとし、Fig. 4-25の点線に示すように、格子定数と窒素濃度の関係を求めた。なお、 $\gamma'-Fe_4N$ のタ

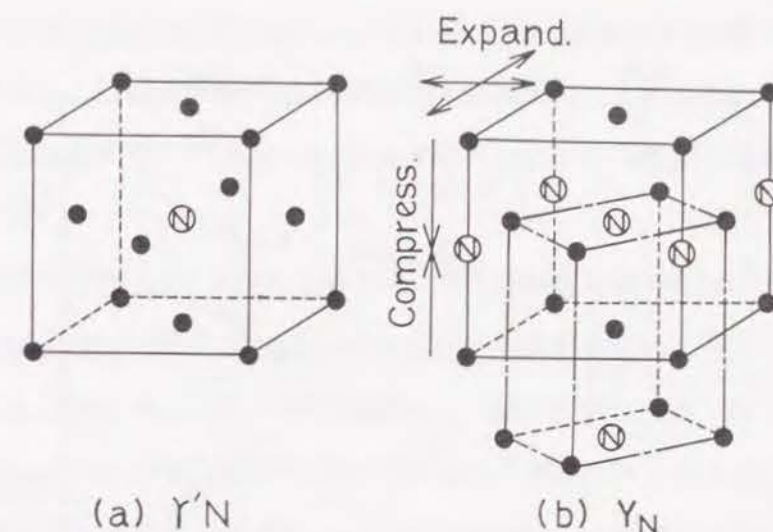


Fig. 4-24 Elementary cells of (a)  $\gamma'-Fe_4N$  (f.c.c.) and (b)  $Y_N$  (f.c.t.) phases.

イブからFeNiN型の $(Fe, Cr, Ni)_4N$ のタイプまで変化するとした場合、窒素濃度の変化の範囲としては、20atomic%(5.9mass%)から33.3atomic%(11.1mass%)まで可能である。

さて、このモデルを今回の $Y_N$ 相にも応用してみる。Fig. 4-7の2.1ks以上の窒化時間の格子定数に対し、Fig. 4-8の窒素濃度を利用して、Fig. 4-25の実線のように格子定数と窒素濃度の関係を求めた。なお、一番低い窒素濃度の点は、7.5ks窒化後、723Kで7.2ks焼鈍後の試料より得られた値を用いた。また、図中には、比較のため $\gamma'-Fe_4N$ の格子定数とその窒素濃度の点を記した。このように、 $Y_N$ 相は格子定数が少し異なるが、窒素濃度に対する格子定数の変化は、 $\epsilon'$ 相と同様な挙動を示す。なお、Fig. 4-7で、窒化時間の短い0.9ks以下の点は、aの値が小さくなりFig. 4-25の直線上からはずれるが、これは、窒化時の初期に単位胞の中心の位置より先にc軸上の中心にも窒素が入っていく可能性があることを示していると考えられる。

このように、 $Y_N$ 相は $\epsilon'$ 相と同じモデルで説明できるが、 $\epsilon'$ 相は773Kの高温で形成され、 $Y_N$ 相と生成条件は異なり別の窒化物である。実際、E. Angelini他は、 $\epsilon'$ 相はMoを適量含むSUS316鋼で形成され、SUS304鋼では形成されないと報告している。一方、 $Y_N$ 相は、かなり低温での窒化であり、 $\gamma$ 系ステンレス鋼ならば形成され、当然SUS316鋼でも形成されることが考えられる。



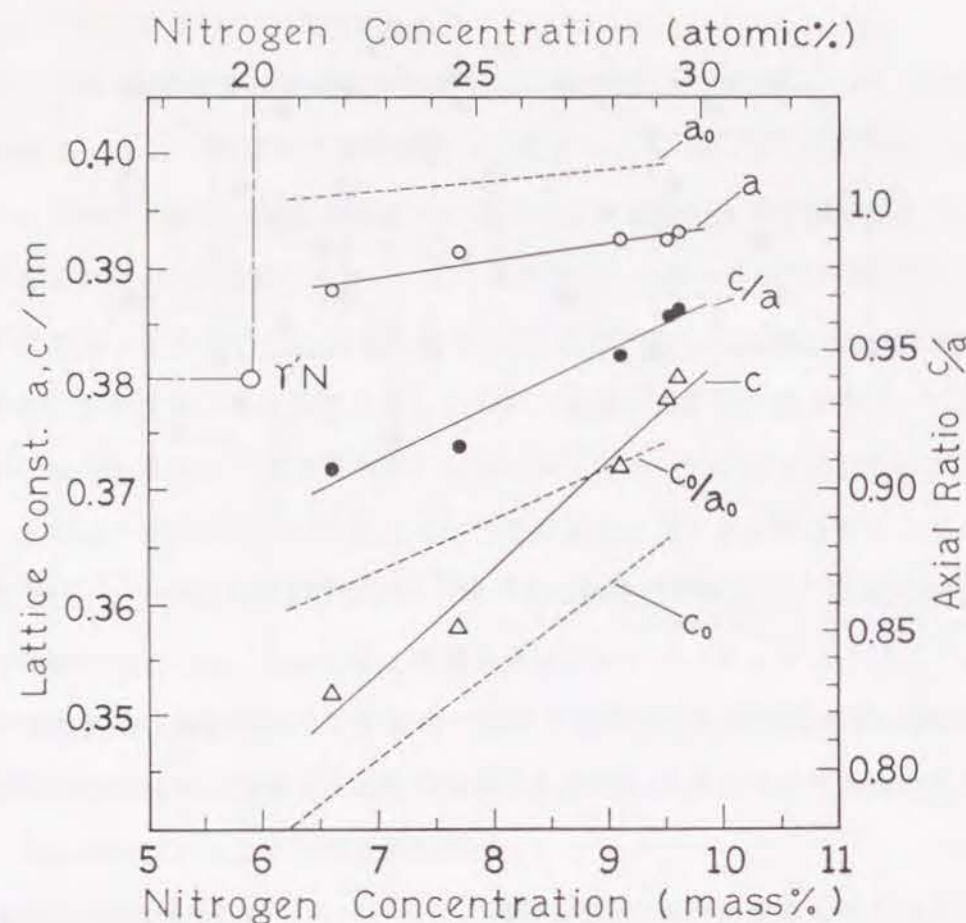


Fig. 4-25 Change in lattice constants and axial ratios of  $\gamma'_N$  and  $\epsilon'$  phases with the nitrogen concentration. Solid lines and dashed ones correspond to  $\gamma'_N$  and  $\epsilon'$  phases, respectively.

次に、 $\gamma'_N$ 相の形成による表面起伏について考察する。NITでは、低温でのイオン窒化により、粒界が顕著になり、また双晶やすべり線状の表面起伏が出現した。これと同様な現象として、第5章で詳細に説明するが、水素を含まないArや $N_2$ の雰囲気中での放電では粒界以外観察されないのに対して、Ar- $H_2$ 系では、より明瞭で間隔の細かいすべり線状の表面起伏が観察された。その原因として、放電プラズマ中に混入したCやN原子が試料表面に高濃度に吸蔵され、母相の{111}面に沿ってf.c.c.の $\gamma^*$ 相が板状に析出し、イオンエッチングの効果も加わり、 $\gamma^*$ 相に対応した表面起伏が形成されることを明らかにした。今回の $N_2$ - $H_2$ 系の場合も、Fig. 4-2(c)の表面やFig. 4-9の断面の腐食組織から、 $\gamma'_N$ 相が母相の特定の原子面に沿って薄い板状に形成され、イオンエッチングの効果も加わり、 $\gamma'_N$ 相に対応した表面起伏が形成されたと考えら

れる。なお、特定の原子面とは、 $H_2$ -Ar系と同様に、母相の{111}面と推察される。これらのことより、この表面起伏の形成が、オーステナイト系ステンレス鋼においては、水素を含む比較的低温のグロー放電処理時に発生する特徴的な現象であることを示している。

次に、焼鈍後の過程をHITと比較してみる。HITの水素吸蔵時に形成される水素化合物は、室温で不安定なため、室温での時効過程で水素が脱蔵して分解消滅し、マルテンサイトの $\alpha$ および $\epsilon$ 相になる。この変態時に、試料表面にクラックが発生する。一方、NITで生成される $\gamma'_N$ 相は室温で安定であるが、約723K以上の温度では不安定になり、真空焼鈍によって窒素が脱蔵して $\gamma'_N$ 相が消滅し、 $\alpha$ 相が形成される。また、 $\alpha$ 相が形成されるころから表面にクラックが発生し、さらに硬度も増す。ただし、窒素の含有量が減る機構は、表面からの放出、内部への拡散のほかに、クロムの窒化物の形成も考えられ、HITよりかなり複雑になっている。

そこで、NITで形成される $\alpha$ 相の形成機構について、もう少し詳細に考察する。この $\alpha$ 相は、高温で窒素の拡散が存在する状態で形成されるため、通常のフェライトと混同されがちであるが、X線的に以下のような特徴を持つ。すなわち、823K以下で焼鈍時間があまり長くない時は、 $\alpha$ 相の半値幅が広く、回折位置がFe-8%Ni鋼の $\alpha$ 相と比較して低回折角度側にあり、窒素を過飽和に固溶し少し歪んだb.c.t.構造になっていることである。また、生成される $\alpha$ 相の量も多い。たとえば、723Kで28.8ks焼鈍された場合に形成される $\alpha$ 相は、高角度側の回折線強度が弱く誤差を含むが、 $a=0.287$  nm,  $c=0.290$  nmで軸比 $c/a=1.01$ のb.c.t.構造をしていた。なおその際、b.c.c.と仮定し $\alpha(110)$ 線のみを利用して格子定数を求めると、通常の $\alpha$ 相より約0.6%と大幅に格子定数が膨張することになり、この点からもb.c.c.と考えにくい。ただし、この $\alpha$ 相の回折位置は、焼鈍温度が高い時や、823Kでも長時間焼鈍を行うと通常の $\alpha$ 相の回折位置となり、半値幅も小さくなる。

このように過飽和な窒素を固溶している $\alpha$ 相が、拡散による変態で生じたとは考えにくい。つまり、焼鈍により、内部への拡散・表面からの放出・CrNの析出等の脱窒素現象が生じ、 $\gamma'_N$ 相が不安定になり、窒素濃度がある値以下になった時に、 $\gamma'_N$ 相消滅による応力も加わり、応力誘起マルテンサイト変態的に $\alpha$ 相が生成されたと考えら



れる。なお、Fig. 4-19のように、 $\alpha$ 相の量他相との割合の温度依存性から得られた活性化エネルギーが、 $\gamma$ -Feの活性化エネルギーに近いことより、この $\alpha$ 相が生成する窒素濃度に達するまでが、窒素の拡散に関係していると考えられる。また、生成される $\alpha$ 相が、窒化層の表面側から発生し、表面ほどその量が多いことに関しては、表面側が一番格子定数の変化が大きく、 $Y_N$ 相消滅時に発生する応力が大きいことが影響していると推察される。

最後に、NITの発生する材料の条件に関し、HITと比較して考察する。まず、NITに関しては、 $Y_N$ 相は、 $\gamma$ 系Fe-Cr-Ni鋼に対してのみ形成され、 $\gamma$ 系のFe-高Ni鋼やFe-高Mn鋼では形成されず、通常の $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと窒素を高濃度に固溶したf.c.c.の $\gamma$ 相が形成された。このため、 $\gamma$ の単位胞の中心位置以外にc軸の中心にも窒素が入りf.c.t.の $Y_N$ の構造が形成されるには、Crが重要な役割を果たしていると考えられる。また、焼鈍後の変化については、Fe-Cr-Ni鋼では準安定型のみ過飽和な窒素を含む $\alpha$ 相が形成されたが、Fe-高Ni鋼では $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nは消滅したが、 $\alpha$ 相は形成されなかった。また、Fe-高Mn鋼では、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが消滅し、Mnの窒化物と $\alpha$ 相が形成されたが、 $\alpha$ 相は窒素をほとんど固溶していない通常の $\alpha$ 相であった。このように、 $\alpha$ 相形成時にもCrが重要な役割を果たす。これに対し、HITにおいては、Fe-高Ni鋼<sup>(18)(20)</sup>では、水素化物のY相と少量の $\alpha$ 相が形成され、積層欠陥エネルギーの小さいFe-高Mn鋼<sup>(22)(23)</sup>では、Y相は形成されず $\epsilon_N$ 相のみで、時効後も $\epsilon$ 相が残り、 $\alpha$ 相は形成されなかった。このように、HITでは、 $\gamma$ 系鉄合金であれば、積層欠陥エネルギーに対応して特徴ある変態を示している。これに対し、NITでは、準安定 $\gamma$ 系Fe-Cr-Ni合金のみで発生しており、窒化物形成元素のCrが変態を駆動させる重要なキー元素になっていることがわかる。

#### 4.5 結 言

主として、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、体積比N<sub>2</sub>20% - H<sub>2</sub>80%の混合ガスを用い、圧力665Paで通常の窒化温度より低い約623Kでイオン窒化処理を行い、得られた表面窒化層の分析と、その後の723K・823K・923Kでの真空焼鈍による変化過程を調べた結果、水素誘起変態と類似した現象（窒素誘起変態）を見出した。即ち、

(1) 約623Kでの低温窒化により、試料表面に、粒界や双晶およびすべり線状の表面起伏を伴う窒化層が得られた。この窒化層内部には、板状の窒化物の新相が析出し、イオンエッチングの効果も加わり、この新相に対応した表面起伏が形成されたと考えられる。

(2) 窒化層の表面硬度は約Hv1500と硬く、窒化層の厚さは放物線則に従い成長し、窒化層先端の成長の速度定数として $6.6 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ が得られた。

(3) 窒化層の表面からのX線回折による分析を行い、面心正方の窒化物 $Y_N$ が形成されることが確認された。 $Y_N$ の回折線位置は窒化時間と共に低角度側へ移動し、格子定数a, cおよび軸比c/aも変動した。特に、c軸が途中で短くなるという現象を示したが、最終的な安定値として、 $a=0.393\text{nm}$ ,  $c=0.380\text{nm}$ ,  $c/a=0.965$ 付近に収束した。なお、c軸が最小値になる時間と、表面起伏が現われ始める時間がほぼ一致していた。

(4) 窒化層の深さ方向のX線回折測定により、表面から内部まで $Y_N$ 相のみで構成され、窒化層の先端付近で窒素を固溶した $\gamma$ 相も観察された。 $Y_N$ 相の回折位置は内部ほど高角度側へ移動し、格子定数が減少していた。

(5) 試料表面からのEPMA分析により、表面の窒素濃度は窒化時間と共に約6mass%から単調に増加し、約9.3mass%に収束していた。窒化層の深さ方向の分析より、窒素濃度が表面濃度から単調に減少し、窒化層先端で約6mass%になり、その後急に未窒化部の値になった。

(6)  $Y_N$ 相のf.c.t.の単位胞として、 $\gamma$ の単位胞の中心に窒素が入った $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの単位胞(f.c.c.)に、さらに4本のc軸の中心にも窒素が入り、a軸側に伸びc軸側に圧縮された構造になるとするモデル<sup>(10)(13)</sup>を利用した。なお、これらの窒素の充填の割合により、窒素濃度が5.9~11.1mass%の広範囲に変化できるとした。

(7) 低温窒化された試料を723K以上の温度で真空焼鈍を行うと、 $Y_N$ 相が消滅し、 $\alpha$ 相とCrNが形成された。この時、窒化時の表面起伏の凹凸は少なくなるが、クラックが発生した。

(8) さらに、723Kで7.2~28.8ksの間真空焼鈍を行うことにより、 $Y_N$ 相の消滅過程と相反する $\alpha$ 相の生成過程を詳しく観察できた。特に、窒化時に約Hv1500を示す硬度が、焼鈍初期には一旦減少するが、 $\alpha$ 相生成とほぼ同じ頃にまた約Hv1500まで増加



すること、その時期に表面クラックが発生することが明らかになった。また、この時形成される $\alpha$ 相の回折線は、過飽和に窒素を固溶し、半値幅が広くb.c.t.の構造をしていた。

(9)  $\alpha$ 相の量その他相との割合の温度依存性から得られた活性化エネルギーは、約183kJ/molであり、 $\gamma$ 鉄中の窒素の拡散の活性化エネルギー<sup>(24)</sup>に近い。

(10)  $\alpha$ 相は試料の表面側から形成され、最終的な $\alpha$ 相の量も表面側の方が多い。

(11) 低温窒化により、 $\gamma$ 系ステンレス鋼には $Y_N$ 相が形成され、さらにその中の準安定型の試料は、焼鈍時に過飽和な窒素を含む $\alpha$ 相が形成された。 $\gamma$ 系高Ni鋼や高Mn鋼では、低温窒化により $Y_N$ 相は形成されず、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと高濃度の窒素を含む $\gamma$ 相が形成された。さらに、焼鈍により $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが消滅し、高Ni鋼では $\gamma$ 相のみ、高Mn鋼ではMnの窒化物と窒素をほとんど含まない $\alpha$ 相が形成された。

(12) 準安定 $\gamma$ 系ステンレス鋼に対する上記一連の現象は、 $\gamma \rightarrow Y_N \rightarrow \alpha$ と表わせる。一方、水素チャージ法による水素誘起変態は、 $\gamma \rightarrow Y, \epsilon_H \rightarrow \alpha, \epsilon$ であって類似した現象といえる。前者は窒素による600K~800Kでの現象であり、後者は水素による常温での現象である。しかし、両者ともに侵入型原子が過飽和に吸蔵されて化合物を形成し、その化合物が不安定な温度での時効過程で分解消滅して、 $\alpha$ 相が変態生成される。

(13) 通常の窒化温度では、CrNが析出し、Crの固溶量が減少するため、耐食性が劣化する。それに対し、低温窒化では、CrNが析出しないため、耐食性の劣化の度合いが少ない。ただし、約723K以上の焼鈍を加えると、CrNが形成され、耐食性は劣化する。このため、約723K以下の使用環境では、耐食性の良いステンレス鋼の窒化法として応用できる。

#### 参 考 文 献

- (1) A. U. Seybolt: Trans. AIME, 245(1969), 769.
- (2) J.-P. Lebrun, H. Michel and M. Gantois: Mém. Sci. Rev. Métall., 69(1972), 727.
- (3) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (4) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、苧野兵衛: 日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (5) 曾根 匠、山中久彦: 日本金属学会誌、41(1977), 620.
- (6) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (7) T. Bell, Z. L. Zhang, J. L. Lanagan and A. M. Staines: Coat. Surf. Treat. Corros. Wear Resist. (1984), 164.
- (8) Z. L. Zhang and T. Bell: Surf. Eng., 1(1985), 131.
- (9) F. El-Hossary, F. Mohammed, A. Hendry, D. J. Fabian and Z. Szaszne-Csih: Surf. Eng., 4(1988), 150.
- (10) E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti: Metall. Sci. Technol., 6(1988), 33.
- (11) S.-P. Hannula, P. Nenonen and J.-P. Hirvonen: Thin Solid Films, 181(1989), 343.
- (12) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih: J. Appl. Phys., 66(1989), 5598.
- (13) R. J. Arnott and A. Wold: J. Phys. Chem. Solids, 15(1960), 152.
- (14) M. L. Holtzworth and M. R. Louthan, Jr.: Corrosion, 24(1968), 110.
- (15) 蒲地一嘉、宮田節夫、衛藤正美: 日本金属学会誌、33(1969), 824.
- (16) 大谷南海男、浅野 滋、藤嶋芳雄、山榊義和: 日本金属学会誌、37(1973), 746.
- (17) 蒲地一嘉、浜本 栄: 日本金属学会誌、37(1973), 1259.
- (18) 蒲地一嘉、峠 睦: 日本金属学会誌、40(1976), 821.
- (19) 蒲地一嘉、峠 睦、中乗敬之: 材料、26(1977), 322.
- (20) K. Kamachi: Trans. ISIJ, 18(1978), 485.
- (21) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum: Metall. Trans. A, 13A(1982), 1355.
- (22) 臼井 誠、浅野 滋: 日本金属学会誌、49(1985), 945.
- (23) 臼井 誠、浅野 滋: 日本金属学会誌、50(1986), 943.
- (24) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. AIME, 230(1964), 407.



## 第5章 $H_2$ -Ar系プラズマ処理による オーステナイト系304ステンレス 鋼の表面形態の変化

### 5.1 緒言

放電プラズマ処理の材料開発への応用は、電子材料や高分子材料を中心に盛んに行われている。金属材料への応用としては、耐摩耗性・耐疲労性や耐食性向上を目的としたプラズマによる窒化<sup>(1)-(3)</sup>、軟窒化<sup>(7)</sup>さらに酸化・浸炭<sup>(8)</sup>等の表面処理が開発され、窒化を中心に需要が広がっている。また、組織観察や微細加工用のイオンエッチング<sup>(9)</sup>、希ガスプラズマによる表面のアモルファス化<sup>(10)</sup>、水素プラズマによるステンレス製真空容器に対しての超高真空用の表面洗浄<sup>(11)</sup>が検討されている。これらの表面処理において、放電気体中に触媒のように反応を促進するために水素ガスが混入されることが多く、その役割として、試料表面の酸化皮膜の還元、水素との反応性励起分子（ラジカル）・イオンの形成等が指摘されてきた。しかし処理過程で水素自体が侵入拡散していくことによる影響は不明確であり、無視されることが多い。

ところで第4章で示したように、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、 $H_2$ - $N_2$ 系の混合ガスを用いたグロー放電プラズマによるイオン窒化の研究を行っている際に、水素の割合が多く約623Kの比較的低温の窒化条件で、試料表面に粒界以外にすべり線に類似の表面起伏が現出し、その窒化層内にはf.c.t.の窒化物 $Y_N$ が形成されることを見出した。なお、約623Kとしたのは、より低温側では表面起伏の量が少なく、逆により高温側では、通常の窒化同様 $\gamma'$ - $Fe_4N$ やCrNの窒化物が表面に形成され、表面起伏が観察されなくなるからである。本研究では、この表面起伏の発生原因を調べるために、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、 $H_2$ -Ar系の混合ガスを用いた同様な条件のグロー放電処理を試みたところ、 $H_2$ - $N_2$ 系の場合以上に明瞭なすべり線状の表面起伏が観察された。このことは、この表面起伏の形成が、オーステナイト系ステンレス鋼に対して、水素を含む比較的低温のグロー放電処理時に発生する特徴的な現象であることを意味している。

以下に、これらの表面起伏を結晶学的・組織学的に解析し、 $H_2$ 100%、Ar100%、 $N_2$

100%及び $H_2$ 80%+ $N_2$ 20%の種々の放電用気体を用いたグロー放電処理による結果と比較しながら、表面起伏の発生機構及び発生条件を考察した。

### 5.2 試料および実験方法

試料は酸洗いされた市販のSUS304鋼の丸棒（直径20mm）を用いた。化学組成は、第3章のTable 3-1と同じである。試料の作成法及び放電処理の方法に関しては、第2章と第4章に詳細に記述してあり、ここではその相違点を中心に、以下に簡単に記す。

丸棒を厚さ8mmに切断後、円板状試片をさらに半分に切断し、底面が半円の形状の試料を作成した。この試料を1323Kで3.6ks溶体化処理後エメリー紙で#1200番まで研磨し、質量比80%リン酸-20%クロム酸の溶液により電解研磨を施した。

プラズマ処理装置は、第2章と同じ装置を用いた。試料を陰極上に設置し、拡散ポンプで約 $1.3 \times 10^{-3}$ Paまで排気後、純度99.9%の $H_2$ -Ar- $N_2$ 系の放電用気体を200~600Pa導入し、直流電源を用いてグロー放電を発生させた。陰極上の試料はイオン衝撃により加熱され、試料温度はクロメル-アルメル熱電対で測定した。処理後の試料はその圧力のままで炉冷した。

放電用気体として、主として $H_2$ -Ar系の混合ガスを用いた。その時の放電条件は、以下の範囲である。放電用気体体積混合比； $H_2$ 80%+Ar20%、圧力；665Pa、処理温度；約623K、処理時間；2.1~14.7ks、放電電圧；約360V、放電電流密度；約30A/m<sup>2</sup>。

さらに $H_2$ -Ar系の放電処理と比較するために、それぞれ $H_2$ 100%、Ar100%、 $N_2$ 100%の気体による放電処理を行った。その際に、処理温度が $H_2$ -Ar系の温度に近くなるように放電条件を設定した。但し、 $H_2$ 100%の場合、イオン衝撃力が小さいために、本実験装置では約413Kまでしか温度が上昇しなかった。

プラズマ処理後の試料は、光学顕微鏡・SEM・EPMA・X線回折・軽荷重微小硬度計等によりプラズマにさらされた表面変質層の分析・評価を行った。また、この表面変質層の熱的安定性を調べるために、放電処理後の試料を真空炉内（高温時の真空度 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Pa）で、723K・823Kの温度で所定の時間保持し、炉冷した。この真空焼鈍後の試料も同様に分析を行った。



### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 H<sub>2</sub>-Ar系放電処理による表面変質層の形成

体積比H<sub>2</sub>80%+Ar20%の混合ガス665Paを用いて、約623Kで2.1~14.7ks放電処理を行うと、陰極上に置かれた試料の側面の一部と上表面縁部に粒界や焼鈍双晶が現出し、粒内にはすべり線状の表面起伏を伴う変質層が形成された。変質層の厚さは7.5ks処理で約3~5μmである。Fig. 5-1は、7.5ks処理された試料を光学顕微鏡；(a)とSEM；(b)で表面より観察した例である。処理時間と共に、これらの表面起伏の密度及び凹凸の量が増加した。なお、すべり線状のすじ同士の間隔は約2~3μmで、Fig. 5-1(b)のように、網目状の模様が観察される結晶粒も見受けられた。

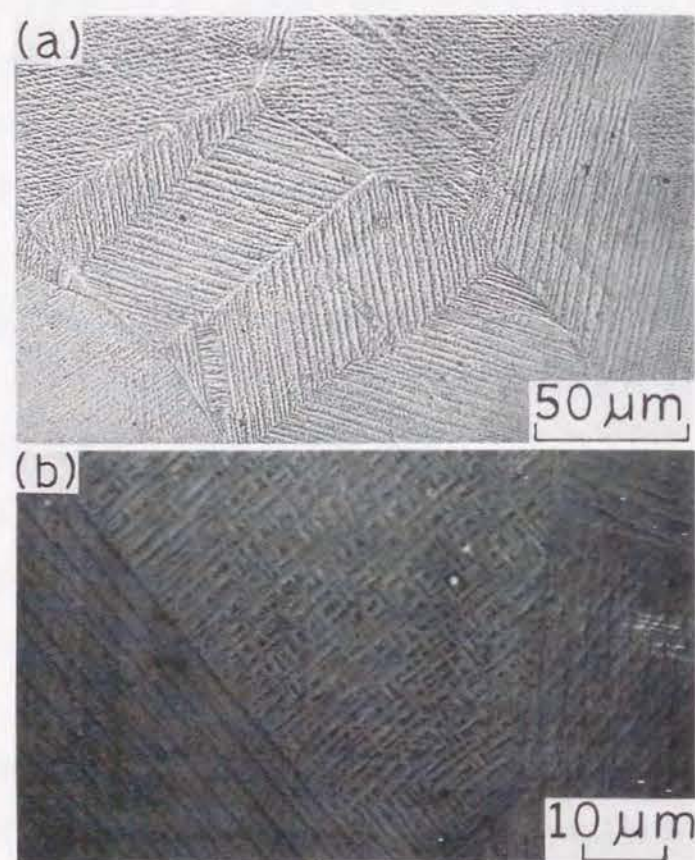


Fig. 5-1 (a) Optical micrograph and (b) scanning electron one of the surface relief on the specimens induced by H<sub>2</sub>-Ar plasma treatment at about 623 K for 7.5 ks.

この表面変質層の結晶構造を調べるために、試料表面よりX線回折測定 (Co管球、35kV-20mA) を行った。Fig. 5-2に約623Kで7.5ks、H<sub>2</sub>-Ar系放電処理を行なった場合の測定結果を示す。この図からわかるように、試料表面には母相のγ相の回折線の他に、図中にγ<sub>1</sub>\*、γ<sub>2</sub>\*相と記したf.c.c.の2つの新相がγ相の低回折角度側に観察された。なお、強度は小さいがα相の(110)回折線も観測された。γ<sub>1</sub>\*、γ<sub>2</sub>\*相の格子定数を求めるために、Fig. 5-2の回折結果を用いて、Nelson-Riley法により格子定数を決定した。得られた値は、γ<sub>1</sub>\*相に対しては0.367nm、γ<sub>2</sub>\*相に対しては0.363nmになった。また、母相のγ相の格子定数は0.359nmであり、従来報告されている測定値 (例えば文献(16))とよい一致を示した。このように、γ<sub>1</sub>\*、γ<sub>2</sub>\*相の格子定数はγ相より各々2.2%と1.1%増加していることがわかる。

次に、この変質部の表面よりEPMAで分析したところ、炭素が約2mass%・窒素が約0.5mass%含まれていた。また、14.7ks処理後の試料の変質部の断面を、軽荷重微小硬度計 (荷重9.8×10<sup>-2</sup>N) で測定したところ約Hv500 (母材硬度約Hv230) となり、5μm前後と薄層であるが硬度が上昇していることも明らかになった。

このように表面には高濃度に炭素や窒素が含まれているが、この炭素と窒素は、拡散ポンプのオイルや陰極近傍の絶縁用のテフロン及び壁面に付着した不純物や残留ガス等に含まれていたものが、放電プラズマ中に混入した結果生じたと考えられる。また、γ-Feの格子定数と炭素含有量の関係図<sup>(12)</sup>をγ<sub>1</sub>\*相に応用すると、γ<sub>1</sub>\*の格子定数では2~2.5mass%の炭素含有量が見積もられ、今回の格子定数の増加とEPMAの測定値は大体良い対応関係を示している。

#### 5.3.2 表面変質部の形態および組織観察

次に、H<sub>2</sub>-Ar系放電処理により形成された表面起伏を形態学及び組織学的に観察するために、変質部の表面をダイヤモンドペーストにより軽く研磨し、体積比 フッ酸2：硝酸1：グリセリン2の腐食液によりエッチングを行った。Fig. 5-3(a),(b)に各々7.5ks, 14.7ks放電処理を行った後の光学顕微鏡写真の一例を示すが、このように表面起伏が発生していた場所には、それに対応した板状の生成物が密に形成されている。しかも、Fig. 5-3(a)内に矢印で示すように、単一粒内では、最高で4つの方向しかとらないことより、母相のγ相の{111}面に沿って形成されることが推測される。さ



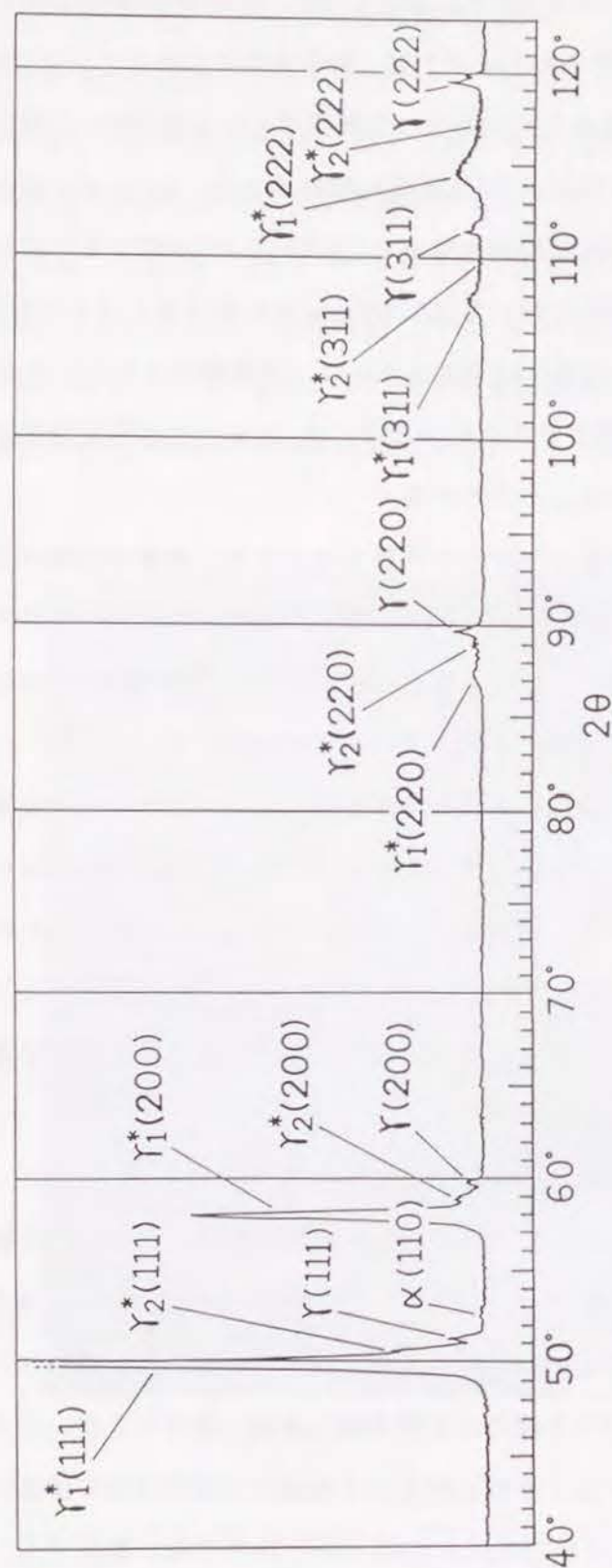


Fig. 5-2 X-ray diffraction pattern taken from the specimen modified by  $H_2$ -Ar plasma treatment at about 623 K for 7.5 ks.

らに、Fig. 5-3(c)は7.5ks処理後のSEM写真である。Fig. 5-3(a),(b)のように光学顕微鏡で観察された板状の生成物は、さらに厚さ $0.1\mu m$ 前後の薄い板状の生成物が集合して形成されていることがわかる。なお、この板状の生成物は、X線回折との対応からf.c.c.の $\gamma^*$ 相であると考えられる。次に、この表面起伏あるいは板状の生成物 $\gamma^*$ 相が、母相の $\{111\}$ 面に沿って形成されていることを確認するために、以下のことを調べた。すなわち、(i) すべり線状のすじの方向が、双晶境界面(図中、矢印で示す)に平行である(Fig. 5-4(a))、(ii) 表面起伏の模様で角度が正確に60度になっている部分がある(Fig. 5-3(b), 4(b))。なお、Fig. 5-4(b)中に比較のため正三角形を記す。(iii) 軽く圧延し、導入されたすべり線(図中、矢印で示す)と板状の生成物が平行である(Fig. 5-4(c))。これらの条件が全て満足されることにより、この板状の生成物 $\gamma^*$ 相が母相の $\gamma$ 相の $\{111\}$ 面に沿って成長し、それに対応した $\{111\}$ 面に沿う表面起伏が、イオンによるスパッタエッチングの効果も加わり形成されと考えられる。なお、Fig. 5-1(b)のように網目状の表面起伏が観察されたのは、この結晶粒では母相の $\{100\}$ に近い面が表面に平行になっているためと考えられる。

### 5. 3. 3 他の放電ガスによるイオンエッチング面との比較

$H_2$ -Ar系の混合ガスによる結果と比較するために、 $H_2$ 100%、Ar100%、 $N_2$ 100%の放電ガスによるグロー放電処理を試みた。処理後の試料表面のSEM観察を行うと、 $H_2$ 100%の場合、665Paで処理温度が約413Kの時、試料表面の形状はほとんど変化が見られなかった。なお、処理温度が他の放電ガスと比べて低いのは、水素は軽いため、本実験装置ではイオン衝撃による温度上昇が少ないためである。次に、Ar100%の場合、Fig. 5-5(a) (処理条件；圧力399Pa、処理温度653K、処理時間7.5ks)に示すように、結晶粒界がイオンスパッタリングにより選択的にエッチングされ、粒界が現出した。また、Arで放電条件を変えた場合、全面がクレーター状にエッチングされることもあった。さらに、 $N_2$ 100%の場合も、Fig. 5-5(b) (処理条件；圧力665Pa、処理温度693K、処理時間7.5ks)のように、Ar100%と同様結晶粒界が選択的にエッチングされた。また、第4章に記したように、 $H_2$ 80%+ $N_2$ 20%の混合ガスの場合は、粒内にすべり線状の表面起伏を生じるが、 $H_2$ -Ar系の放電処理に比べると少ない。Fig. 5-5(c)にその一例(処理条件；圧力665Pa、処理温度623K、処理時間7.5ks)を示す。



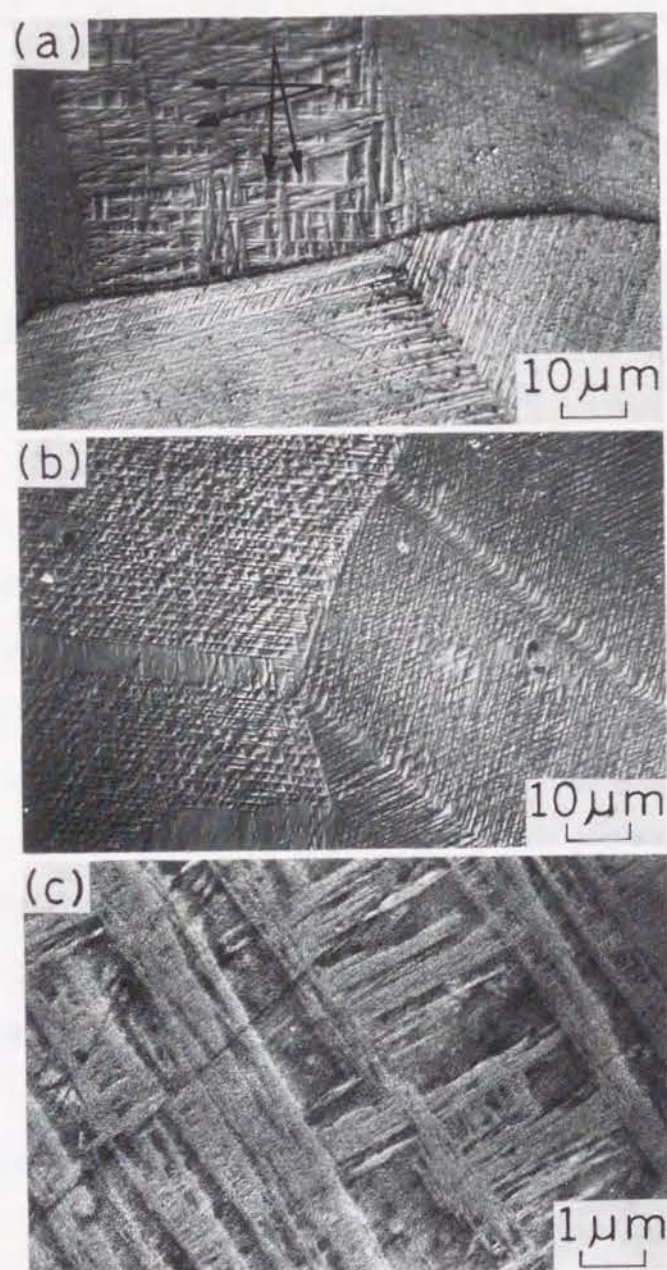


Fig. 5-3 Microstructures of the surface layer modified by  $H_2$ -Ar plasma treatment at about 623 K for (a),(c) 7.5 ks and (b) 14.7 ks. (a),(b) : Optical micrographs, (c) : Scanning electron one.

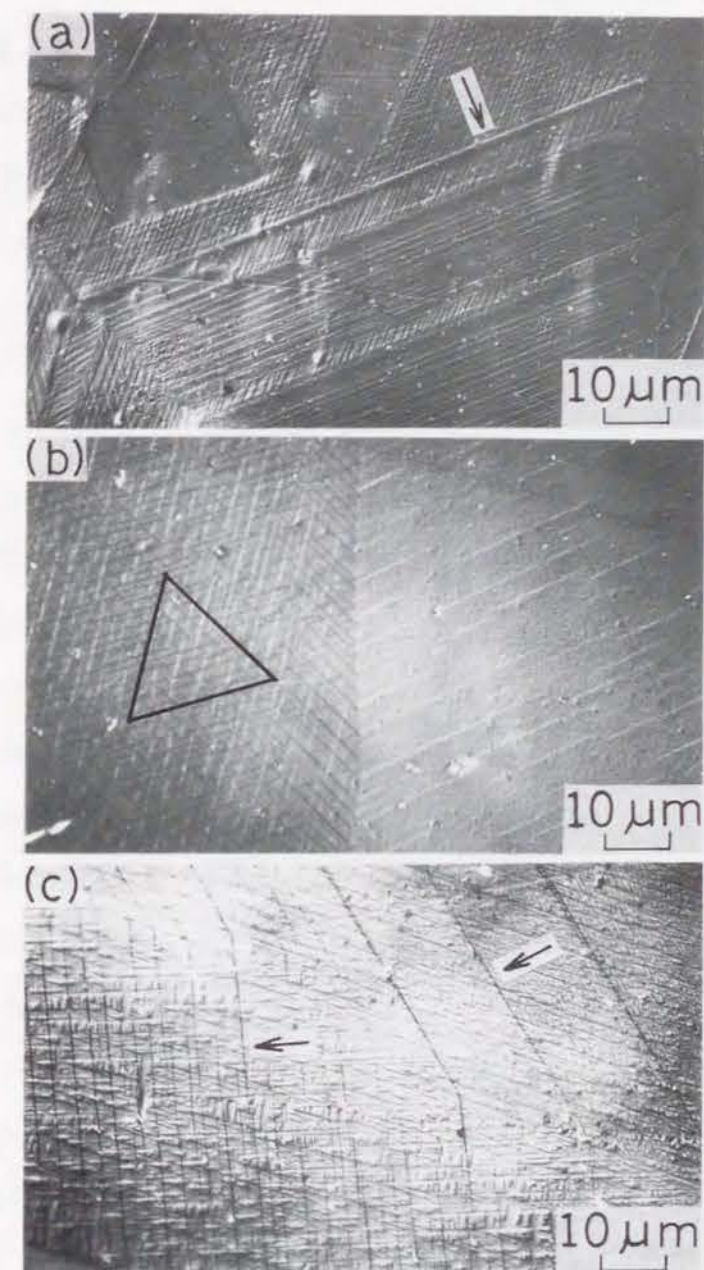


Fig. 5-4 (a),(b) Optical micrographs of the surface relief and (c) microstructure of the surface layer induced by  $H_2$ -Ar plasma treatment at about 623 K for (a),(b) 2.1 ks and (c) 7.5 ks. In photo. (c), slip lines which arrows indicate are induced by slight plastic deformation after the plasma treatment.



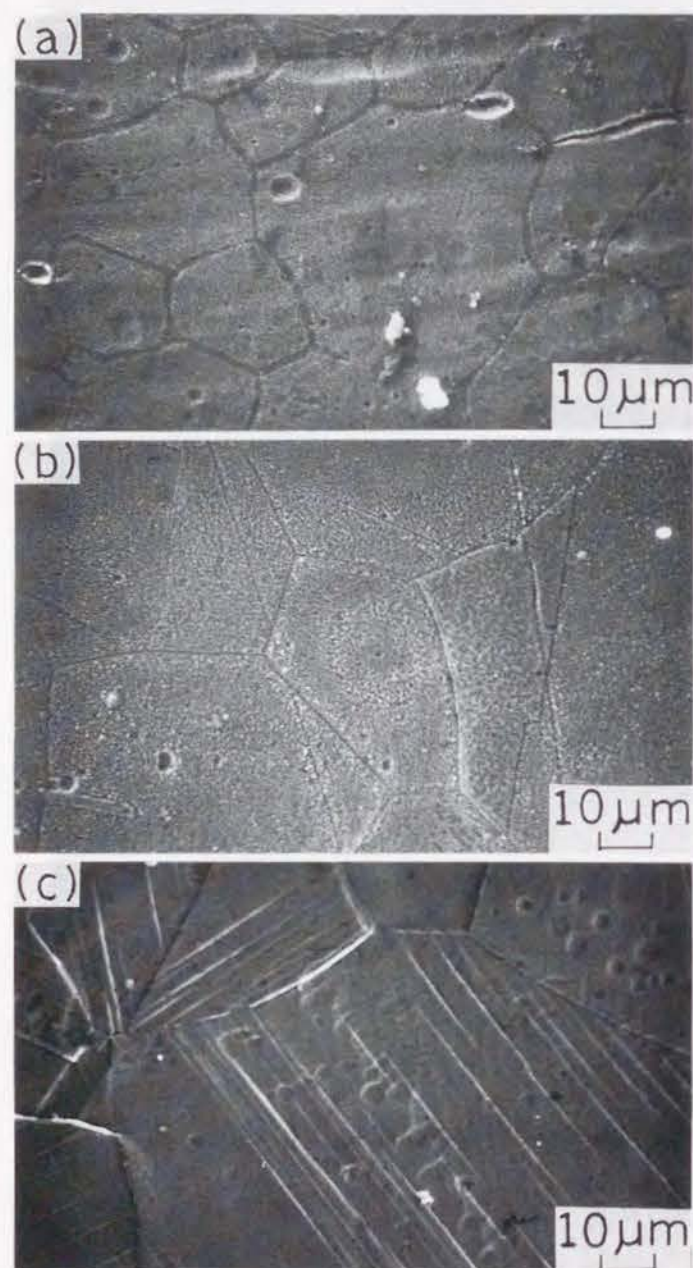


Fig. 5-5 Scanning electron micrographs of the surface morphology on the specimens plasma-treated by (a) 100% Ar at 653 K, (b) 100% N<sub>2</sub> at 693 K and (c) 80% H<sub>2</sub> + 20% N<sub>2</sub> at 623 K for 7.5 ks.

次に、これらの試料に対し、試料表面からX線回折により分析を行った、各々の放電ガスに対し、約623Kで7.5ks放電処理を行った場合を、Fig. 5-6にまとめて示す。なお、H<sub>2</sub>100%の場合は、未処理の場合と比べて半値幅がわずかに増加した程度でほとんど変化が見られず、Fig. 5-6には含めていない。まず、Ar100%の場合は、Fig. 5-6(b)に示したように、 $\gamma$ 相の低回折角側にf.c.c.の回折線が観察された。Fig. 5-6(a)のH<sub>2</sub>80% + Ar20%の場合と比較して、 $\gamma_1^*$ 相の回折強度が弱く、 $\gamma_2^*$ 相よりも小さくなっている。N<sub>2</sub>100%の場合は、Fig. 5-6(c)に示すように、同様なf.c.c.の回折線が観察された。この場合は、Ar100%の場合と比べて $\gamma_1^*$ 、 $\gamma_2^*$ 相とも回折強度が強く、H<sub>2</sub>80% + Ar20%の場合ほどではないが、 $\gamma_1^*$ 相の方が $\gamma_2^*$ 相よりも回折強度が強くなっていた。このように $\gamma^*$ 相が形成されても、H<sub>2</sub>が放電ガスに混合されていないと、表面起伏は形成されないことがわかる。また、第4章に示したように、H<sub>2</sub>80% + N<sub>2</sub>20%の場合は、Fig. 5-6(d)のように、f.c.t.のY<sub>N</sub>相が形成された。

#### 5. 3. 4 表面変質部の真空焼鈍による変化

H<sub>2</sub>80% + Ar20%のグロー放電処理された試料を723K以上の温度で真空焼鈍を行い、表面変質部の変化を分析した。約623Kで7.5ks放電処理された試料に対し、723K及び823Kで7.2ks真空焼鈍を加えると、先述の表面起伏の凹凸が減少した。但し、第4章で述べたH<sub>2</sub>80% + N<sub>2</sub>20%の場合と異なり、表面クラックは発生しなかった。

焼鈍後の変質部の組織観察を行うために、ダイヤモンドペーストで表面より軽く研磨し、HF-HNO<sub>3</sub>-グリセリンでエッチングを行った。Fig. 5-7に約623Kで7.5ks放電処理後、823Kで7.2ks真空焼鈍を行った試料の光学顕微鏡組織(a)、(b)、SEM組織(c)の例を示す。これらの写真と焼鈍前のFig. 5-3を比較すると、{111}面に沿う板状の析出物( $\gamma^*$ 相)の量がかなり減少し、Fig. 5-7(a)、(b)では、板状の析出物の近傍に黒く腐食される部分が観察される。この黒く見える部分は焼鈍過程でクロムの炭化物や窒化物が析出して形成されたものと考えられる。

次に、焼鈍による表面層の結晶構造の変化を、X線回折測定により調べた。Fig. 5-8(a)に示す約623Kで7.5ks放電処理後の試料を、723Kで7.2ks真空焼鈍を行うと、Fig. 5-8(b)のように $\gamma_1^*$ 相の回折線強度が減少して高回折角度側に移動し、一方 $\gamma$ 相の回折線強度は増加し、やや低回折角度側に移動した。さらに、823Kで7.2ks真空焼鈍を



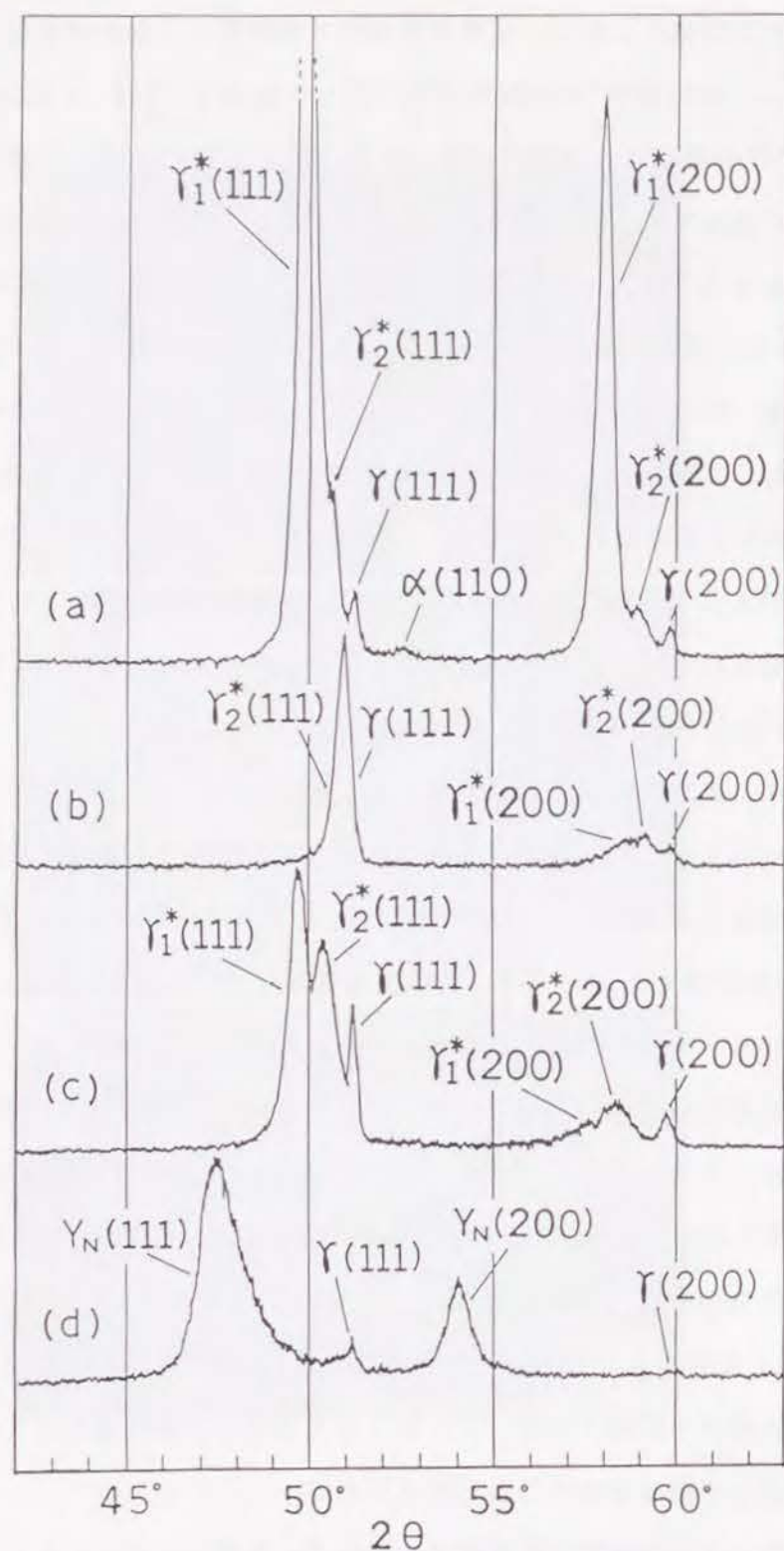


Fig. 5-6 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens plasma-treated using the discharge gas of (a) 80% H<sub>2</sub> + 20% Ar (665Pa), (b) 100% Ar (266Pa), (c) 100% N<sub>2</sub> (399Pa) and (d) 80% H<sub>2</sub> + 20% N<sub>2</sub> (665Pa) at about 623 K for 7.5 ks.

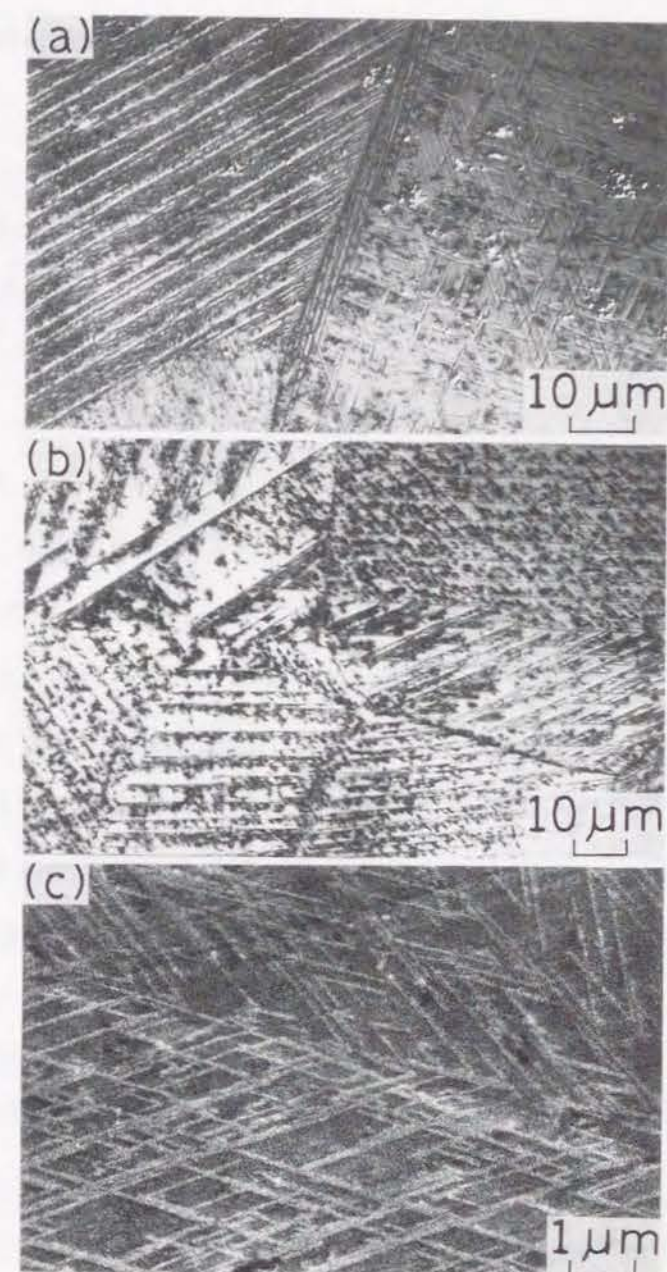


Fig. 5-7 Microstructures of the surface layer on the specimens vacuum-annealed at 823 K for 7.2 ks after H<sub>2</sub>-Ar plasma treatment at about 623 K for 7.5 ks. (a), (b): Optical micrographs, (c): Scanning electron one.



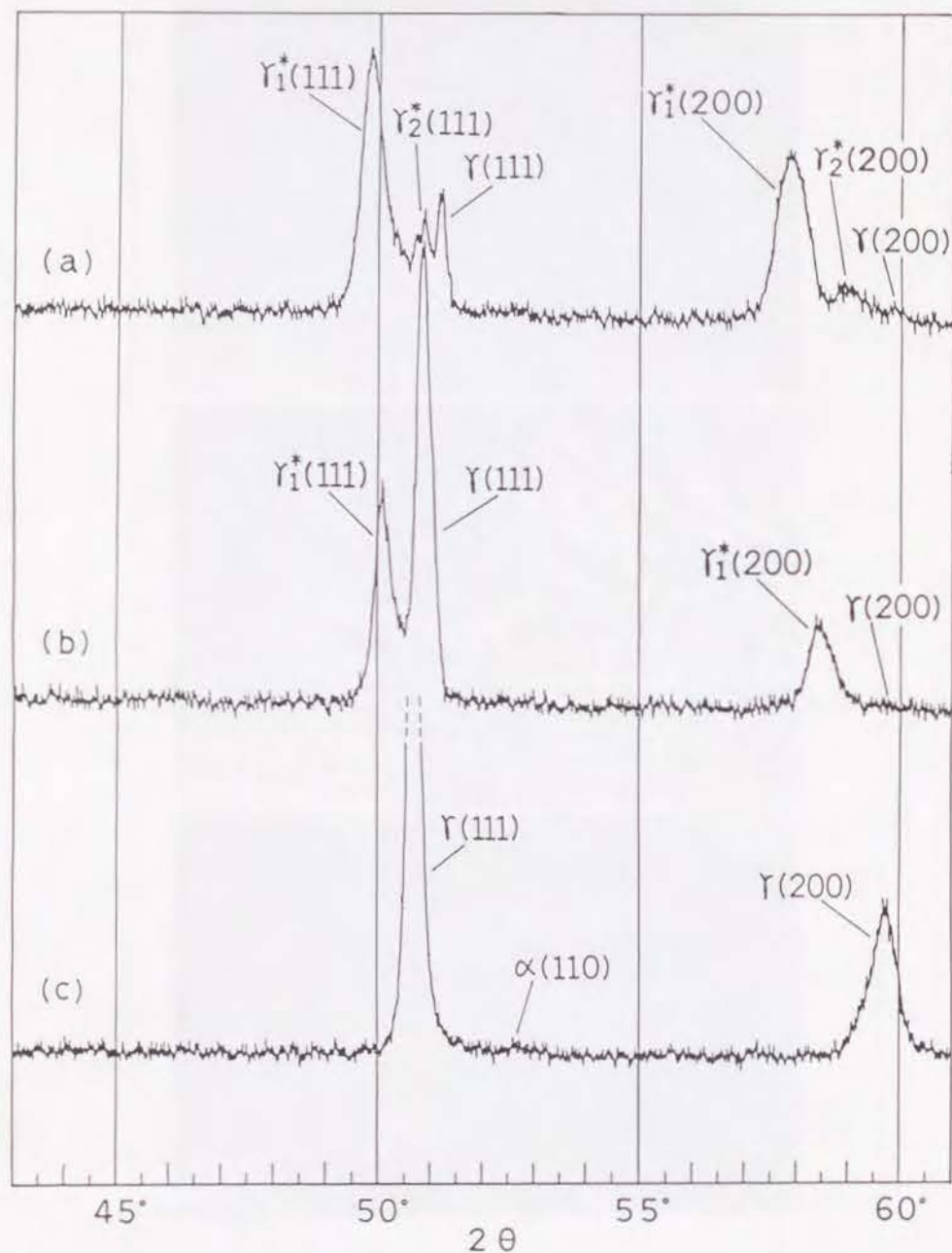


Fig. 5-8 Comparison among X-ray diffraction patterns taken from the specimens vacuum-annealed for 7.2 ks at (b) 723 K and (c) 823 K after H<sub>2</sub>-Ar plasma treatment (a) for 7.5 ks at about 623 K.

行くと、 $\gamma_1^*$ 、 $\gamma_2^*$ 相からの回折線はほぼ観測されなくなり、 $\gamma$ 相の回折線は低回折角度側に移動した (Fig. 5-8(c))。なお、クロムの炭化物や窒化物からの回折線は、強度が小さいために測定されなかった。このように、高濃度にCやNを含み{111}面に沿って析出した $\gamma^*$ 相は、焼鈍により、CやNを固溶した $\gamma$ 相とクロムの炭化物や窒化物に分解することが、先述の組織観察とX線回折測定の結果から判断される。

また、 $\alpha$ 相の量はわずかに増加する傾向にあるものの、第4章のH<sub>2</sub>80%+N<sub>2</sub>20%の放電処理後の試料において、同様な真空焼鈍を施した際に形成される $\alpha$ 相の量と比較すると著しく少ない。

#### 5.4 考察

以上に述べた実験結果より、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、H<sub>2</sub>-Ar系グロー放電処理により形成される表面起伏の発生機構は、次のようにまとめられる。体積比80% H<sub>2</sub>+20% Arの混合ガスで直流グロー放電を発生させると、陰極上の試料は、Arイオンの衝撃により約623Kに上昇する。約623Kと比較的低温なこともあり、試料表面からは、水素及び放電プラズマ中に混入したC-H系やN-H、N<sub>2</sub>系の分子から解離したC原子やN原子が母相に高濃度に吸蔵され、母相とは格子定数の異なるf.c.c.の板状の析出相 $\gamma^*$ が母相の{111}面に沿って形成される。この板状の新相の形成のために、イオンスパッタエッチングの効果も加わり、 $\gamma^*$ 相の形状に対応した{111}面に沿うすべり線に類似の表面起伏が発生する。

この発生機構において、 $\gamma^*$ 相は高濃度にCやNを含み、母相の $\gamma$ 相より格子定数の大きいf.c.c.の相であるが、その本性は明らかではない。しかし、類似の現象としてオーステナイト系ステンレス鋼に水素を吸蔵させた際に観察されるf.c.c.の水素化合物の生成の報告例<sup>(13)-(20)</sup>があり、比較のため以下に記す。即ち、オーステナイト系ステンレス鋼の水素誘起変態という現象で、水素チャージ法を用いて室温で高濃度に水素を吸蔵させると、f.c.c.の $\gamma$ 相とh.c.p.の $\epsilon$ 相が形成される。さらに、水素の吸蔵を停止し室温でエージングすると、水素の脱蔵時に $\gamma$ 相が消滅し、 $\alpha$ 相が形成されるというものである。なお、その際、 $\epsilon$ 相は $\epsilon$ 相として残存し、表面には母相の{111}面に沿うクラックが発生する。ここで $\gamma$ 相に関しては、母相の $\gamma$ 相と同じ



f.c.c.の構造を持つが、母相が水素を固溶して連続的に格子定数が増加したのではなく、母相とは別の水素化物という考えが主になっている。さらに、Y相としては $Y_1$ 、 $Y_2$ の二つのf.c.c.相が観察され、Table 5-1に示すようにSUS304鋼とFe-32%Niに対しての報告例<sup>(17)</sup>がある。

さて、本実験の $\gamma^*$ 相もX線回折測定の結果から判断すると、このY相と同様に母相とは異なるf.c.c.の回折ピークを持ち、 $\gamma_1^*$ 、 $\gamma_2^*$ の二つの相が観察される。また、 $\gamma_1^*$ 、 $\gamma_2^*$ の格子定数はTable 5-1に示すように、 $Y_1$ 、 $Y_2$ の格子定数に近い値を示す。従って、 $\gamma^*$ 相は、約623Kと比較的低温で高濃度にCやNが吸蔵されたために形成されたもので、母相とは異なるf.c.c.相であると推察される。なお、 $\gamma^*$ 相は水素化物のY相とは異なり、室温で安定に存在する。

次に、この $\gamma^*$ 相は母相の{111}面に沿って板状に形成されたが、オーステナイト系ステンレス鋼で観察される同様な組織として、マルテンサイト変態時の $\varepsilon$ 相が知られている。この $\varepsilon$ 相は、先述の水素チャージ法による水素誘起変態の現象時<sup>(13)-(20)</sup>にも水素を吸蔵した $\varepsilon_H$ 相として形成され、水素脱蔵後も $\varepsilon$ 相として残存する。今回の $H_2$ -Ar系の放電処理時にも水素の吸蔵から $\varepsilon_H$ 相が形成され、それが放電処理後も $\varepsilon$ 相として残留し、母相の{111}面に沿う相になっていることが予想された。そのため、サブゼロ加工により $\varepsilon$ マルテンサイト相を形成し、今回の $\gamma^*$ 相と比較した。

Fig. 5-9(a)に、電解研磨されたSUS304鋼の試料を液体窒素中(77K)に約60s保持後、数秒以内に約2.3%の冷間圧延を行った際に発生した{111}面に沿う表面起伏の例を

Table 5-1 Lattice constants (nm) of  $\gamma_{1,2}^*$  in this study and  $Y_{1,2}$  formed by  $H_2$  charging in other study<sup>(17)</sup>.

This exp.		Other exp. <sup>(17)</sup> (by $H_2$ -charging)		
	SUS304		SUS304	Fe-32%Ni
$\gamma_1^*$	0.367	$Y_1$	0.376	0.3655
$\gamma_2^*$	0.363	$Y_2$	0.365	0.3633

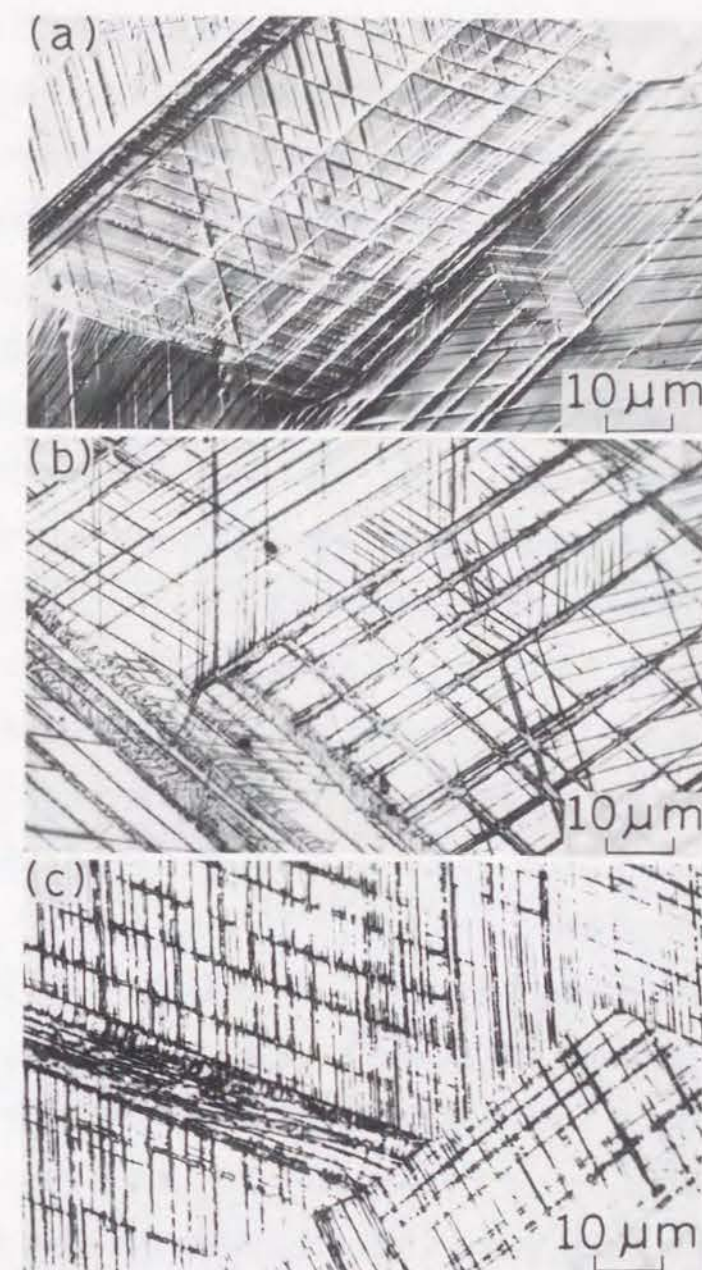


Fig. 5-9 (a) Surface relief and (b) microstructure on the specimens subjected to cold rolling by 2.3% reduction at about 77 K. (c) Microstructure on this cold rolled specimen followed by vacuum-annealing for 1.8 ks at 623 K.



示す。Fig. 5-9(a)にはすべり線も含まれているが、放電処理後の試料と同条件でダイヤモンドペースト研磨とHF-HNO<sub>3</sub>-グリセリン液のエッチングを行うと、Fig. 5-9(b)に示すように、{111}面に沿う板状の $\epsilon$ 相と $\epsilon$ 相のプレートにはさまれた $\alpha$ マルテンサイト相で構成された組織が観察される。Fig. 5-10(a)は、このサブゼロ加工後の試料をX線回折で測定した結果である。 $\gamma$ 相の他に、 $\epsilon$ 相と $\alpha$ 相の回折ピークが観察される。さらに、 $\epsilon$ 相は約573K以上<sup>(15)</sup>、<sup>(21)</sup>で不安定であり、H<sub>2</sub>-Ar系放電処理が行われた623Kの温度で、サブゼロ加工後の試料を1.8ks保持後水冷すると、Fig. 5-9(c)に示すように、板状の $\epsilon$ 相が消失し、 $\alpha$ 相のみ同じ形態で残存する組織となる。この焼鈍後の試料をX線回折で測定した結果がFig. 5-10(b)であり、同図(a)に対し、 $\epsilon$ 相のみ消失している様子がわかる。

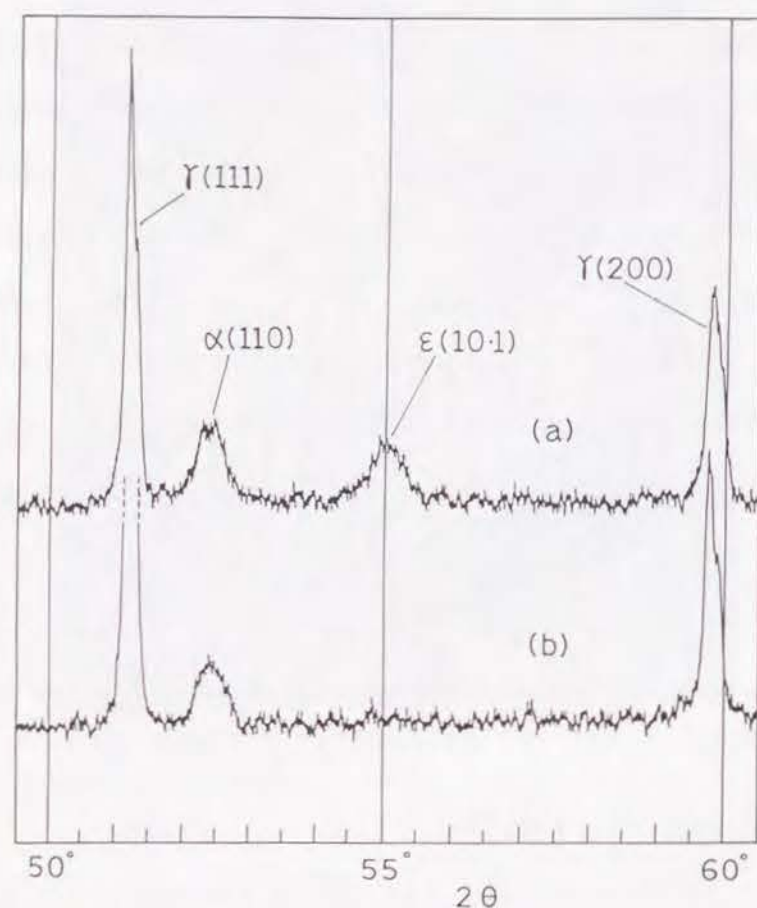


Fig. 5-10 X-ray diffraction patterns taken from the specimens subjected to (a) cold rolling by 2.3% reduction at about 77 K and (b) vacuum-annealing at 623 K for 1.8 ks after the rolling.

これらのFig. 5-9, 10とH<sub>2</sub>-Ar系放電処理の結果Fig. 5-1, 2, 3, 7, 8を比較すると、以下の理由から、H<sub>2</sub>-Ar系放電処理後の板状の新相は、 $\epsilon$ 相ではなく $\gamma^*$ 相であると判断される。即ち、(i) 放電処理後の試料では、X線回折で $\epsilon$ 相が全く観察されず、 $\gamma^*$ 相が主となっている。(ii) 放電処理時の温度では、 $\epsilon$ 相が形成されにくい。(iii) 放電処理後の試料に対する熱処理時の組織変化とX線回折の結果がよく対応している。(iv) 腐食のされ方に異なる点がある。また、板状の $\gamma^*$ 相のプレートの長さが $\epsilon$ 相と比べて短いのは、 $\gamma^*$ 相は数 $\mu$ mの薄層の中で形成され、十分に成長できないためと考えられる。さらに、放電処理後の試料の表面起伏は、マルテンサイト変態時の $\epsilon$ 相ほど明瞭ではなく、放電時の表面起伏の形成には、イオンエッチングの効果がかなり寄与していると推察される。

次に、{111}面に沿う新相の形成に関する水素の効果としては、今回の実験結果より、(i) C, Nを含む $\gamma^*$ 相の量を増加させること、(ii)  $\gamma^*$ 相が{111}面に沿う傾向を強くすることが挙げられる。(i)の理由としては、放電ガスとして水素を混入すると、試料表面の酸化皮膜の還元や、プラズマ中にC-H系やN-H系のイオンやラジカルが生成され、CやNが試料表面から吸蔵され易くなると報告されており<sup>(1)</sup>、本研究の場合も同様なことが考えられる。(ii)の理由は、現時点では明確でなく、例えば以下のようなモデルが考えられる。即ち、水素とイオン衝撃力のある原子を含んだ放電では、水素がC, Nより早く吸蔵され、水素を高濃度を含む水素化物が母相の{111}面に沿って板状に成長すると仮定する。さらに、約623Kと比較的低温でCやNもイオン衝撃のもと高濃度に吸蔵され、水素化物と母相の界面あるいはこの応力場を核生成の場所としてCやNを高濃度を含む新相 $\gamma^*$ が析出する。このため新相 $\gamma^*$ は、水素化物と同じ{111}面に沿う板状の組織になると考えられる。なお、水素は、放電処理後試料の外に脱蔵され、水素化物も消滅する。

最後にH<sub>2</sub>-Ar系の放電処理後の試料において、X線回折の結果、他の回折線に対し相対的に少量であるが、 $\alpha$ 相からの回折線が観測された。この $\alpha$ 相の生成原因としては以下の事柄が挙げられる。(i) 水素チャージ法による水素誘起変態<sup>(13)-(20)</sup>と同じ効果で水素の脱蔵時に形成。(ii) CrがCやNと化合物を作ることによりCr濃度が低下<sup>(22)</sup>し形成。(iii) イオン照射効果による局所的な内部応力の発生<sup>(23)</sup>により形



成。焼鈍後も $\alpha$ 相がわずかしき増加しないことや、放電電圧がそれほど高くないことから、(i)の可能性が強いが、 $\alpha$ 相の量が少ないことや組織との対応が困難なために、今後より詳細な検討が必要である。

## 5.5 結 言

オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、体積比 $H_2$ 80%+Ar20%の混合ガス665Paを用いて、約623Kでグロー放電処理を行い、試料表面の変化を分析した。比較のため、Ar,  $H_2$ ,  $N_2$ が各々100%の放電処理も行った。以下に、その結果を示す。

(1)  $H_2$ -Ar系放電処理により、試料表面に粒界や焼鈍双晶及び粒内のすべり線状のすじを伴う表面起伏が発生した。 $H_2$ 100%の放電処理では表面形態の変化がなく、Ar100%や $N_2$ 100%の放電処理では結晶粒界は現出するものの、粒内のすべり線状のすじは発生しなかった。

(2)  $H_2$ -Ar系放電処理では、試料表面に格子定数が0.367nmと0.363nmのf.c.c.相 $\gamma_1^*$ ,  $\gamma_2^*$ が形成され、これらの相は水素チャージ法により水素吸蔵時に形成される水素化物の $Y_1$ ,  $Y_2$ 相に類似している。また、少量の $\alpha$ 相も形成された。Ar100%,  $N_2$ 100%の放電処理では、Ar- $H_2$ 系より量は少ないが、同様なf.c.c.相が形成された。 $H_2$ 100%の処理では形成されなかった。

(3)  $H_2$ -Ar系放電処理後の試料表面は、炭素が約2.5mass%、窒素が約0.5mass%含まれ、約Hv500の硬度を示した。

(4)  $H_2$ -Ar系放電処理後の表面変質層の内部には、母相の{111}面に沿う板状の析出相が形成され、処理時間と共にその密度が増加した。また、約723K以上の真空焼鈍により、この析出相は減少し、炭窒化物が生成した。

(5) この表面起伏の発生機構として、水素を含む約623Kの比較的低温の放電処理により、放電プラズマ中に混入したCやN原子が試料表面に高濃度に吸蔵され、母相の{111}面に沿ってf.c.c.の $\gamma^*$ 相が板状に析出し、イオンエッチングの効果も加わり、新相に対応した表面起伏が形成されたと考えられる。

## 参 考 文 献

- (1) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (2) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、芋野兵衛: 日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (3) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (4) T. Shibutani, Y. Kanzaki and O. Matsumoto: J. Less-Common Met., 113(1985), 177.
- (5) H. Miyamura, J. Takada, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.
- (6) K. Ozbaysal and O. T. Inal: J. Mater. Sci., 21(1986), 4318.
- (7) T. Sone, E. Tsunasawa and K. Yamanaka: Trans. JIM, 22(1981), 237.
- (8) W. L. Grube and J. G. Gay: Metall. Trans. A, 9A(1978), 1421.
- (9) 大野弘機、中野周二、宮川 修、渡辺孝一、塩川延洋: 日本金属学会誌、44(1980), 809.
- (10) D. F. Klemperer and D. J. Williams: Vacuum, 33(1983), 301.
- (11) 石井成行: 日本物理学会誌、38(1983), 489.
- (12) 土屋正行、泉山昌夫、今井勇之進: 日本金属学会誌、29(1965), 427.
- (13) M. L. Holtzworth and M. R. Louthan, Jr.: Corrosion, 24(1968), 110.
- (14) 蒲地一嘉、宮田節夫、衛藤正美: 日本金属学会誌、33(1969), 824.
- (15) 大谷南海男、浅野 滋、藤嶋芳雄、山榊義和: 日本金属学会誌、37(1973), 746.
- (16) 蒲地一嘉、峠 睦: 日本金属学会誌、40(1976), 821.
- (17) 蒲地一嘉、峠 睦、中乗敬之: 材料、26(1977), 322.
- (18) K. Kamachi: Trans. ISIJ, 18(1978), 485.
- (19) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum: Metall. Trans. A, 13A(1982), 1355.
- (20) 臼井 誠、浅野 滋: 日本金属学会誌、50(1986), 943.
- (21) R. P. Reed: Acta Met., 10(1962), 865.
- (22) B. Billon and H. Hendry: Surf. Eng., 1(1985), 114.
- (23) N. Hayashi, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen and I. Sakamoto: Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, (1986), 539.



## 第6章 イオン窒化による純鉄表面硬化層内のオーステナイトおよびマルテンサイトの形成

### 6.1 緒言

イオン窒化法とは、 $N_2-H_2$ 系放電プラズマを用いた機械材料の表面硬化処理の一つであり、他の窒化法に比べ多くの利点を持ち、耐摩耗性・耐疲労性・耐食性等の向上を目的として研究開発がなされ<sup>(1)-(11)</sup>、実用面での応用が広がりつつある。しかし、その研究報告例は硬度等の実用特性が中心で、結晶構造等の分析は窒化層表面からだけのことが多く、窒化層の詳細な生成機構に関してはいまだに十分解明されていない。また、窒化速度や表面硬度及び母材側が相変態を生じない等の実用性との関連で、窒化温度が773K~873Kぐらゐの実験例が多く、より低温側あるいは高温側での報告例は少ない。しかし、この通常の窒化温度以外での窒化を行うことにより、興味深い結果を得ることも少なくない。例えば第4章で示したように、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、水素が多く約623Kの比較的低温でイオン窒化することにより、試料表面にf.c.t.の窒化物 $Y_N$ よりなる高硬度で耐食性の良い窒化層を得ることができた。

さて、窒素は炭素より鉄中の固溶度が大きく、Fe-N系の状態図において、Fe-C系と比較して、窒素の固溶により $A_3$ 線が著しく降下し、 $\gamma-Fe \rightarrow \alpha-Fe + \gamma'-Fe_4N$ の共析点も、Fe-C系の996Kで0.8Cmass%から863Kで2.35Nmass%<sup>(12)</sup>へと変化することが知られている。このことより、863Kと996Kの間での窒化を利用して、低炭素鋼に対し母材側の相変態を起こさずに、表面層のみ $\gamma$ 相やマルテンサイト相を生成させることができる。

今回、この表面での相変態を含むイオン窒化の挙動を調べるために、状態図等物性値のよく知られている純鉄に対しイオン窒化処理を行い、X線回折・SEM・EPMA・微小硬度計等を用いて、窒化層の深さ方向の結晶構造や窒素濃度分布の変化及び相変態等に留意しながら、窒化層の生成及び成長機構を考察した。

### 6.2 試料および実験方法

窒化用試料として、市販の工業用純鉄の丸棒(直径13mm)を用いた。Table 6-1に試料の化学組成を示す。まず、丸棒を厚さ8mmにカッターで水冷中切断し、#1200番までエメリー研磨した後、質量比80%リン酸-20%クロム酸の溶液で電解研磨を施した。なお、イオン窒化装置に入れる直前に試料表面をアセトンで脱脂洗浄した。

次に、イオン窒化の装置及び窒化の手順に関しては、第2章に詳細に記述してあるので、ここではその相違点を中心に、以下に簡単に記す。

試料を窒化装置の陰極上に設置し、拡散ポンプで約 $1.3 \times 10^{-3}$ Paまで排気後、純度99.9%の $N_2$ 及び $H_2$ の放電用混合気体を数百Pa導入し、直流電源を用いてグロー放電を発生させた。陰極上の試料はイオン衝撃により加熱され、試料温度はクロメル-アルメル熱電対で測定した。なお、試料表面の窒化層内に $\gamma$ 相が形成され始める温度を共析温度(863K)に等しいとして、処理温度を補正した。処理後の試料は、約30s以内に窒化装置より取り出し、水中に急冷した。一部の試料は、窒化時の圧力のままで炉冷した。

今回の実験条件は、以下の範囲内である。放電用気体体積混合比； $N_2 80\% + H_2 20\%$ ，圧力；665Pa，処理温度；803K・923K・1013K，処理時間；2.1~14.7ks，放電電圧；440~550V，放電電流密度；50~80A/m<sup>2</sup>。

イオン窒化後の試料は、光学顕微鏡・SEM・EPMA・X線回折・微小硬度計等により、窒化層の表面から内部にわたる分析を行なった。組織観察には、質量比6%塩化第二鉄-3%塩酸-91%エタノールの腐食液を用いた。また、窒化処理による試料の重量変化から、窒化層の平均窒素濃度を評価した。

Table 6-1 Chemical composition of pure iron used in this work (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.013	0.25	0.21	0.004	0.014	0.014



### 6.3 実験結果

#### 6.3.1 表面硬化層の硬度分布の窒化温度に対する変化

純鉄に対し、体積比 $N_2$ 80%+ $H_2$ 20%の混合ガス665Paを用いて、803・923・1013Kで2.1~14.7ksイオン窒化処理を行い、窒化後水中に急冷すると、試料表面にビッカース硬度約Hv400~700の硬度に変動のある硬化層と、さらに内部に約Hv250の硬度の拡散層で構成される窒化層が形成された。Fig. 6-1にこれらの温度で14.7ks窒化し水冷された試料の硬度曲線をまとめて示す。この図からわかるように、(a)803K窒化では、約Hv700から拡散層の約Hv250まで単調に減少している。なお、拡散層の硬度は、約Hv250より母材の未窒化部の硬度約Hv150まで漸次減少する。次に、(b)923K窒化では、最表面層に約Hv700の硬化層、その下にHv350~400のやや硬度が低下する層があり、この層の母材側では再び約Hv500まで硬くなり、その後拡散層の硬さまで減少する。

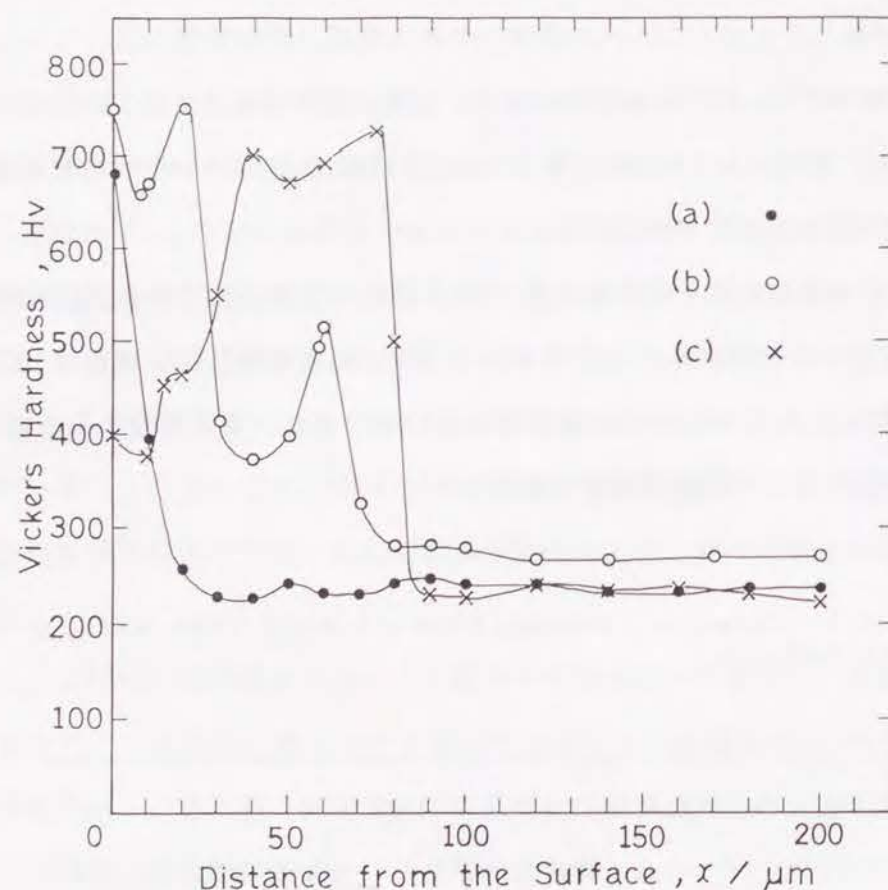


Fig. 6-1 Hardness profiles for specimens ion-nitrided at (a) 803 K, (b) 923 K and (c) 1013 K for 14.7 ks.

さらに、(c)1013K窒化では、最初約Hv400の層があり、その層から内部に向かって硬度が増加し、約Hv700の硬さの領域が形成され、その後拡散層の硬さまで急に減少する。このように窒化温度を変えると、拡散層の硬さはそれほど変化しないが、拡散層上層部の表面硬化層の硬度分布はかなり異なったものとなる。なお、以下窒素の拡散層を含めない硬化層を表面硬化層と記す。

次に、処理時間に対する表面硬化層の厚さの変化をFig. 6-2に各処理温度ごとにまとめて示す((a)803K, (b)923K, (c)1013K)。ここで表面硬化層の厚さとは、表面から拡散層との境界部までの距離で、後述する断面の腐食組織より求めた。図中の(d)は、Fig. 6-1(b)の923K窒化時の最初の約Hv700の硬さの領域の厚さに相当し、これも腐食組織より求めた。

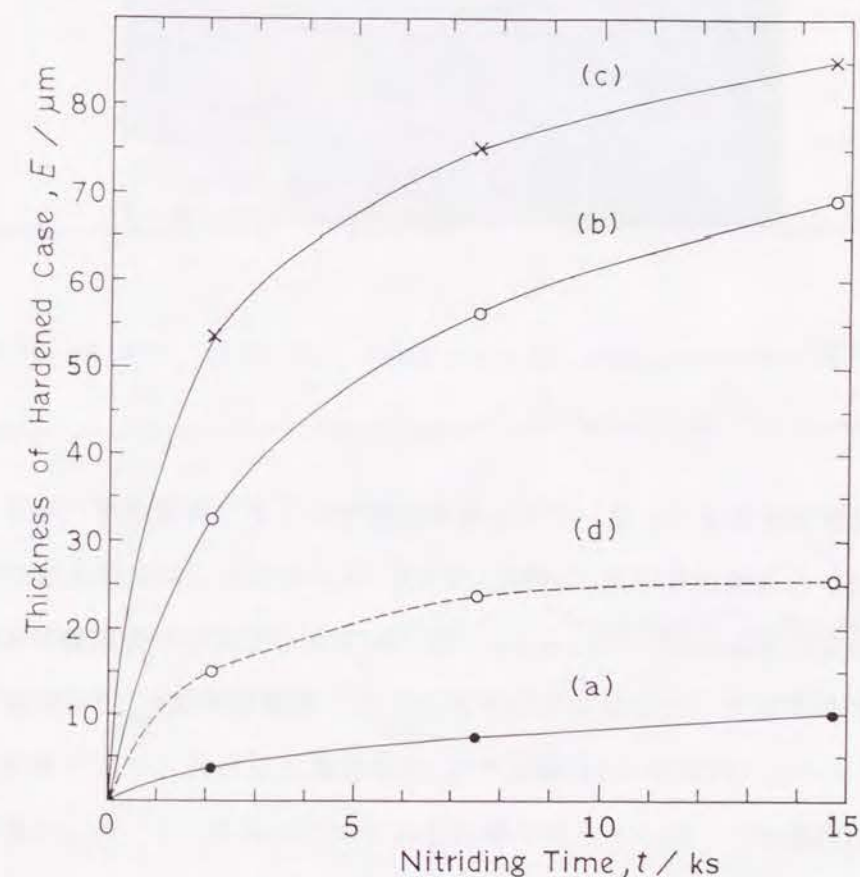


Fig. 6-2 Variation of thickness of total hardened case except the diffusion layers with nitriding time for specimens ion-nitrided at (a) 803 K, (b) 923 K and (c) 1013 K. The dashed line (d) indicates the thickness of the compound layer alone in the hardened case for the nitriding at 923 K.



### 6.3.2 803K窒化の場合の表面硬化層の分析

803Kの温度で窒化し急冷した場合の表面硬化層の分析結果を記す。まず、窒化後の試料の縦断面の窒化組織の観察を行った。Fig. 6-3に803Kで14.7ks窒化した時の腐食組織の光学顕微鏡写真を示す。左側の白く見えるところが、Fig. 6-1(a)で最初の硬い層に対応しており、後に示すが、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nを主とした化合物層である。化合物層の隣の領域は、拡散層である。

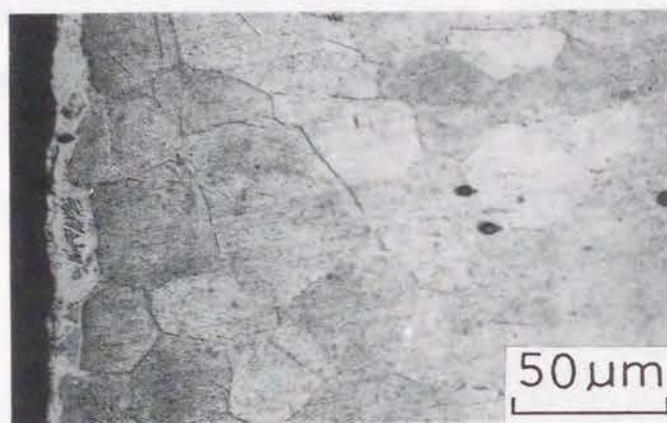


Fig. 6-3 Microstructure of specimen ion-nitrided at 803 K for 14.7 ks.

次に、窒化後の試料をリン酸-クロム酸系溶液で少しずつ電解研磨で除去し、研磨後の試料表面からX線回折測定(Co管球、25kV-16mA)を行い、表面硬化層の深さ方向の結晶構造の変化を調べた。Fig. 6-4に、14.7ks窒化した試料の各研磨深さのX線回折図形をまとめて示す。この図からわかるように、最表面部は $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(図中 $\gamma'$ Nと略記する)と $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N(図中 $\epsilon$ Nと略記する)の窒化鉄及び母相の $\alpha$ 鉄で構成されており、硬化層の内部は $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと $\alpha$ 鉄で構成されるようになる。 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの量は深さ方向に減少し、それと共に、Fig. 6-1(a)のように硬度は減少する。Fig. 6-5(a)は、14.7ks処理時の試料に対し、硬化層断面のN K $\alpha$ 線を用いたEPMA分析により、硬化層の深さ方向の窒素濃度の分布曲線を求めたものである。濃度分布曲線は、N K $\alpha$ 線測定時の電子ビーム径の広がり(約10 $\mu$ m)による誤差を含むが、この図より表面硬化

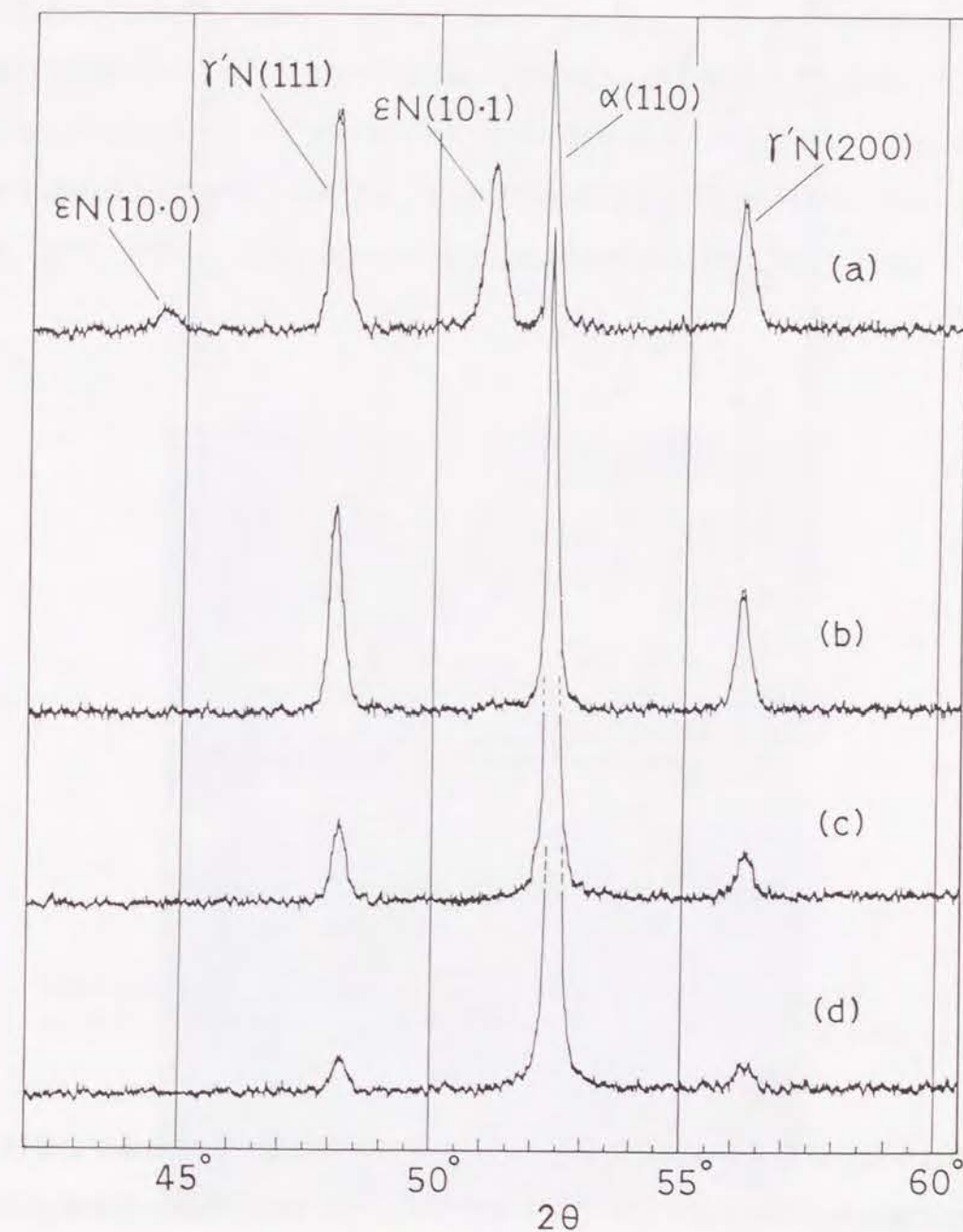


Fig. 6-4 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 803 K for 14.7 ks were electropolished for (a) 0  $\mu$ m, (b) 5  $\mu$ m, (c) 12  $\mu$ m and (d) 15  $\mu$ m.



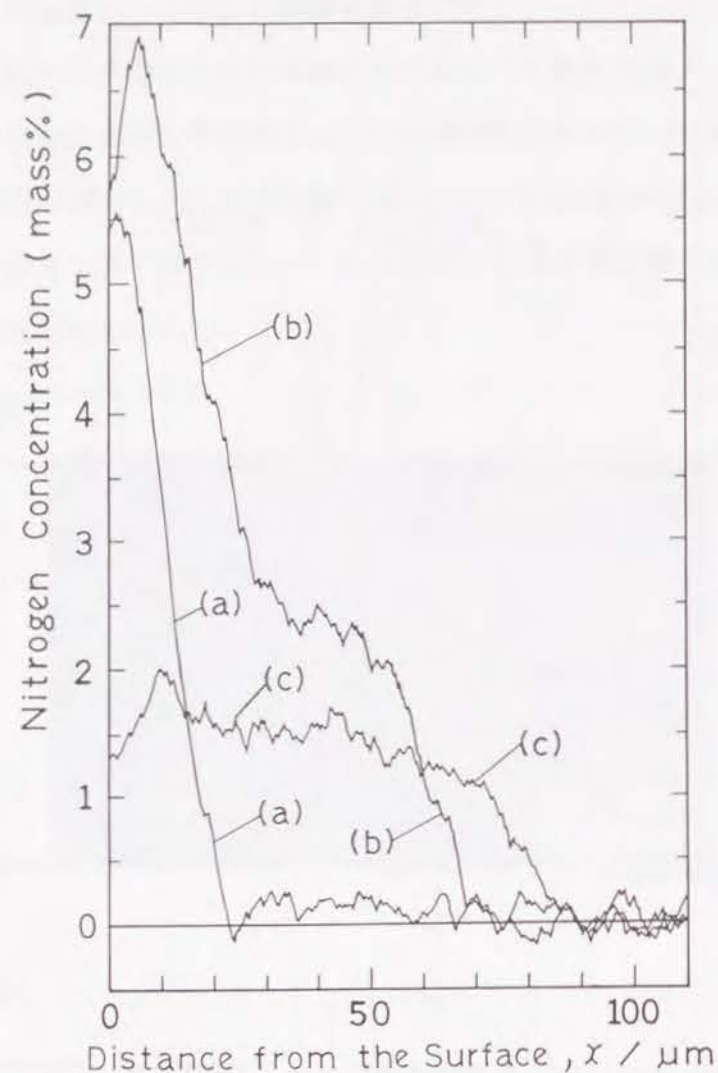


Fig. 6-5 Concentration profiles of nitrogen in specimens ion-nitrided at (a) 803 K, (b) 923 K and (c) 1013 K for 14.7 ks.

層内にはかなりの窒素が固溶していることがわかる。また図中の窒素濃度の縦軸は、次の923K窒化のところに記す方法でもとめたが、これより化合物層の窒素濃度は約5.5mass%になる。さらに、この図で拡散層の窒素濃度は、 $NK_{\alpha}$ 線のノイズレベルとほぼ等しく、従来報告されているように、窒素固溶量は約0.1mass%以下<sup>(12)</sup>になっていると考えられる。

### 6. 3. 3 923K窒化の場合の表面硬化層の分析

923Kのやや高めの温度で窒化し水冷した場合の表面硬化層の分析結果を記す。Fig.

6-6(a)に、923Kで14.7ks窒化後水冷した時の、試料断面の腐食組織の光学顕微鏡写真を示す。この写真で左側の表面に近い側の第一層が、Fig. 6-1(b)の最初の硬い層(約Hv700)に対応しており、次のより薄い灰色の層は、Fig. 6-1(b)の約Hv400の第二層目に対応している。さらに、次の第三の領域が、拡散層である。なお、写真上の多数の正方形の印は、マイクロビッカースの圧痕である。また、Fig. 6-7(a)は、この表面硬化層をSEM観察した例であり、左側の高く見える帯状の領域は、Fig. 6-6(a)の第一層目に対応しており、次の低く見える帯状の領域は、第二層目に対応している。

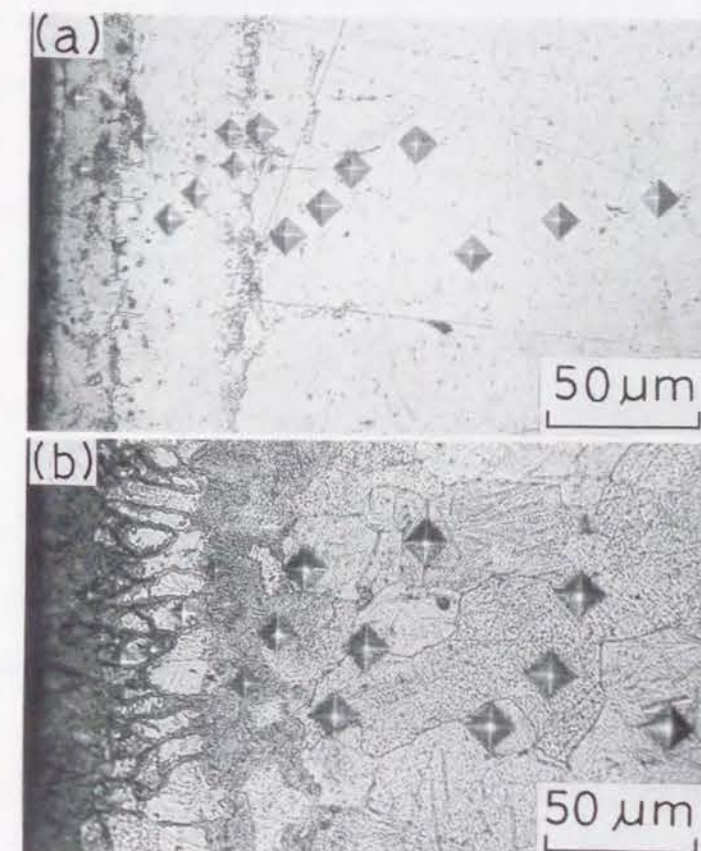


Fig. 6-6 Microstructures of specimens (a) quenched in water and (b) cooled in furnace after the ion-nitriding at 923 K for 14.7 ks.



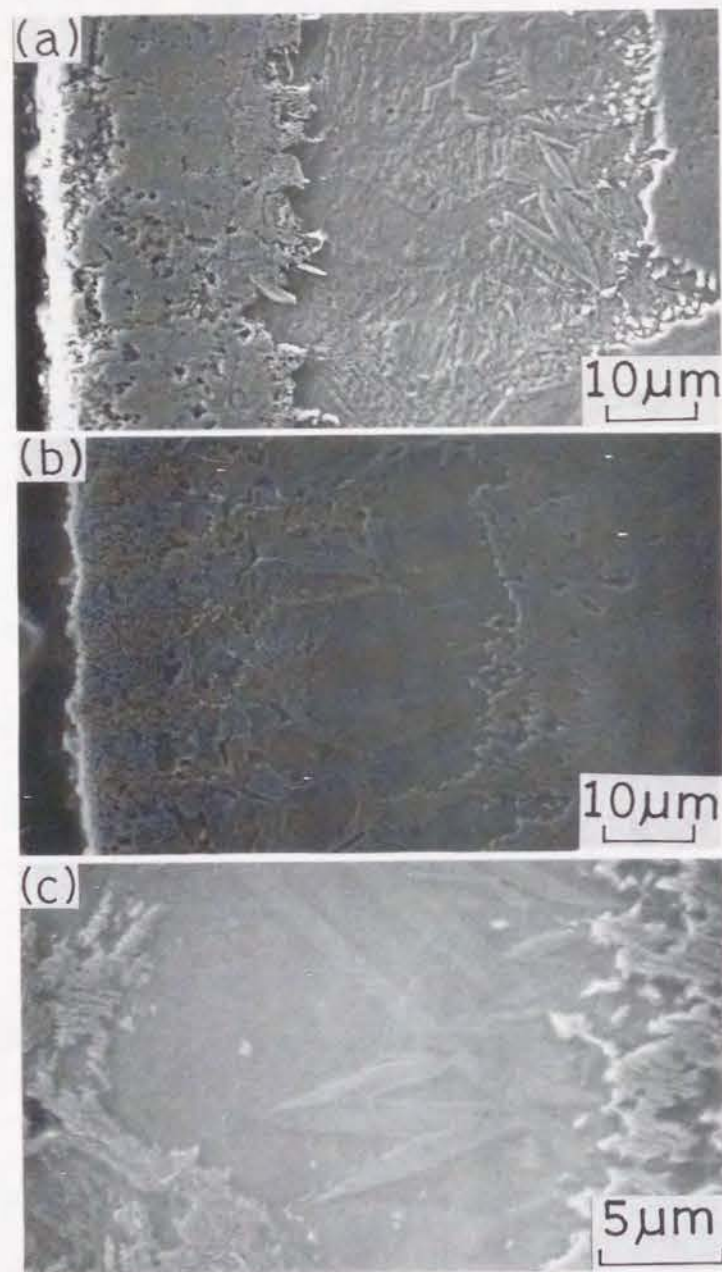


Fig. 6-7 Scanning electron micrographs of specimens (a) quenched in water and (b), (c) cooled in furnace after the ion-nitriding at 923 K for 14.7 ks.

次に、803K窒化材と同様に、電解研磨で少しずつ表面層を削りとりながら研磨面のX線回折測定を行い、深さ方向の結晶構造の変化を調べた。Fig. 6-8に14.7ks窒化した場合の例を示す。この図の(a)~(c)の範囲が、Fig. 6-1(b)やFig. 6-6(a)の第一層目に対応しており、最表面の(a)では、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nや $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>Nの窒化鉄で構成され、少し内部の(b), (c)では $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>Nがなくなり、より窒素濃度の低い $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N( $x > 3$ )<sup>(12)</sup> (図中 $\epsilon x$ と略記する)や $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの窒化鉄及び $\gamma$ 相で構成される。次に、Fig. 6-8の(d)~(g)は二層目に対応しており、(d)近傍では $\gamma$ 相の単相であり、約60  $\mu$ m以後の深いところでは $\alpha$ 相の回折線も現われる。ここで、(d)~(g)のより高回折角度までの回折図形に対し、Nelson-Riley法により $\gamma$ 相の格子定数を求めたところ、0.3640nm~0.3636nmの値になり、深い研磨面ほど小さくなっていた。さらに、得られた格子定数と窒素含有量との関係<sup>(12)</sup>から、 $\gamma$ 相の平均窒素固溶濃度として約2.3mass%を得た。このように、 $\gamma$ 相内には窒素がかなり固溶しており、Fig. 6-7(a)のSEM写真で粒内にすじ状の模様が観察され、約Hv400の硬度になになっている。また、この写真で拡散層に近い側でレンズ状マルテンサイトが観察され、この付近では硬度も約Hv500に上昇している。

次に、先程と同様に14.7ks窒化の試料に対し、深さ方向の窒素濃度分布を求めた(Fig. 6-5(b))。この窒素濃度分布曲線で、最初の窒素濃度が高い領域は $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N等の化合物層であり、次の平坦な部分が $\gamma$ 相の領域であり、最後の平坦な部分が拡散層である。なお、縦軸の窒素含有量は、先述の格子定数より求めた $\gamma$ 相の平均窒素濃度約2.3mass%と拡散層の窒素濃度が約0.1mass%以下<sup>(12)</sup>ということをもとに、比例的に決定したものである。

次に、923K処理の場合、窒化後の冷却速度の違いによる硬化層の変化を調べるために、窒化後窒化時の圧力のままで炉冷した試料と、先述の窒化後水冷した試料を比較してみた。硬さ曲線の変化は、Fig. 6-9に示すように、全体の形としてはよく似ているが、化合物層が約Hv600でやや柔らかくなり、二層目の $\gamma$ 相の領域で拡散層に近い部分がやや硬くなり、三層目の拡散層は約Hv150と柔らかく母材の窒化されていない領域とほぼ等しい硬さになった。

この窒化後炉冷した試料の縦断面の腐食組織に対し、光学顕微鏡写真をFig. 6-6



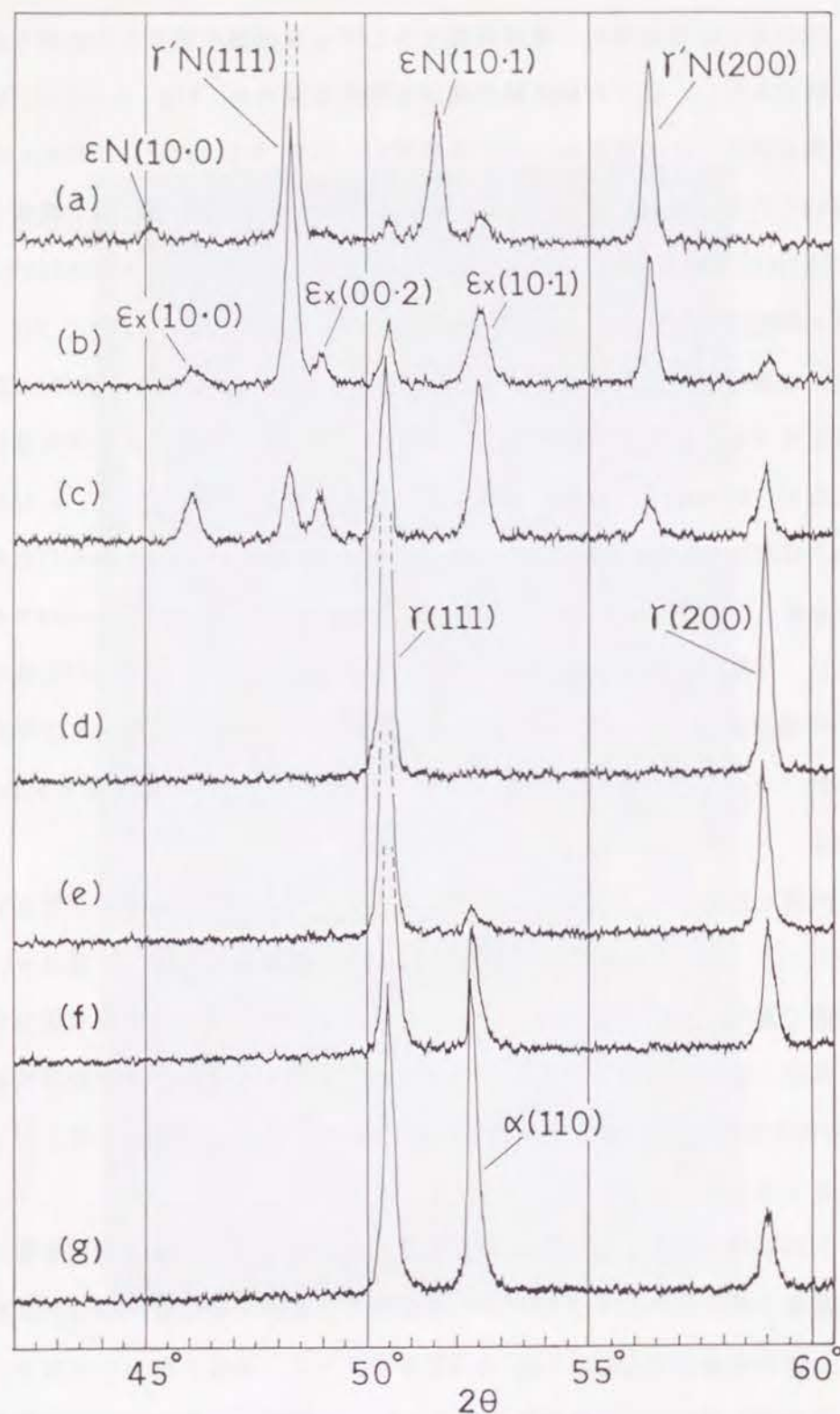


Fig. 6-8 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 923 K for 14.7 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 9  $\mu\text{m}$ , (c) 18  $\mu\text{m}$ , (d) 33  $\mu\text{m}$ , (e) 62  $\mu\text{m}$ , (f) 65  $\mu\text{m}$  and (g) 68  $\mu\text{m}$ .

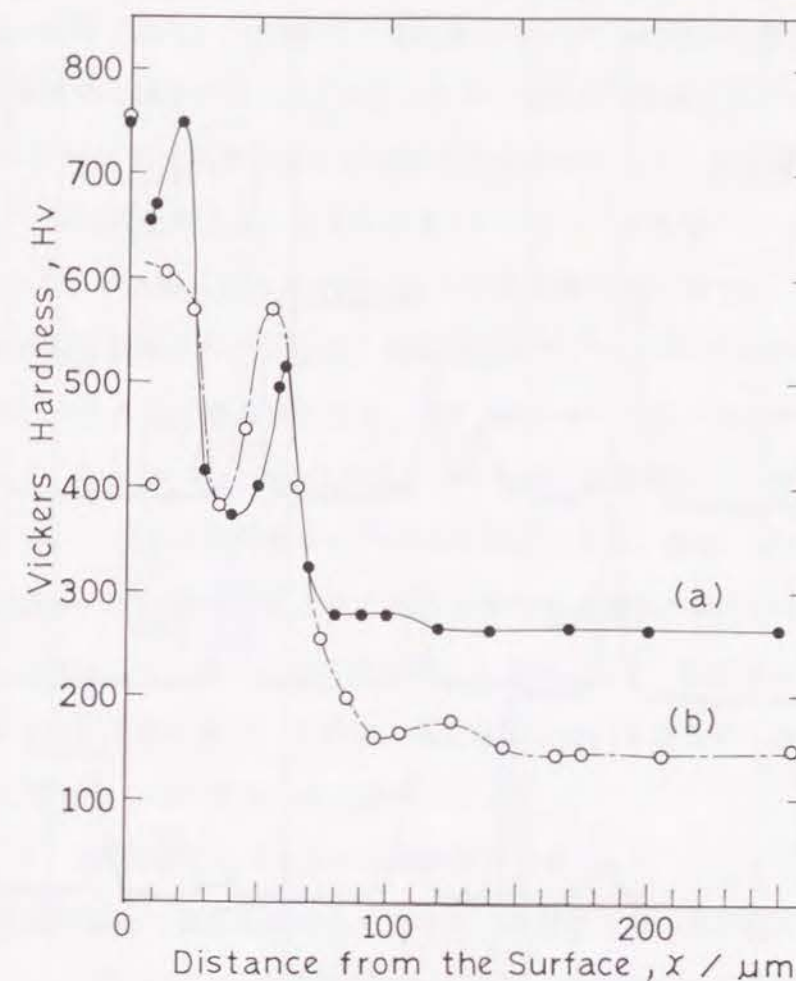


Fig. 6-9 Hardness profiles for specimens (a) quenched in water and (b) cooled in furnace after the ion-nitriding at 923 K for 14.7 ks.

(b)、SEM写真をFig. 6-7(b),(c)に示す。Fig. 6-6(b)は(a)と比較して、 $\gamma$ 相の領域に粒界に似た帯状の模様が現われ、拡散層に近い $\gamma$ 相部も灰色で、両者の腐食状況がよく似ていることから、同じ物質が形成されたと考えられる。また、拡散層の方にも、粒界や粒内に針状や粒状の析出物が観察され、これらは $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ や $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の窒化物<sup>(4)(13)</sup>と考えられる。この試料もFig. 6-10に示すように、電解研磨で少しずつ除去しながら深さ方向の結晶構造の変化を調べた。図中で(a),(b)が化合物層に対応しており、表面には少量の $\varepsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ が形成されているが、主として $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ と少量の $\alpha$ 相で構成されており、Fig. 6-8の水冷時のような $\varepsilon$ - $\text{Fe}_x\text{N}$ 相は観察されなかった。また、(c)~(e)が第二層目に対応しているが、 $\gamma$ 相が形成され、その他に $\alpha$ 相と少量



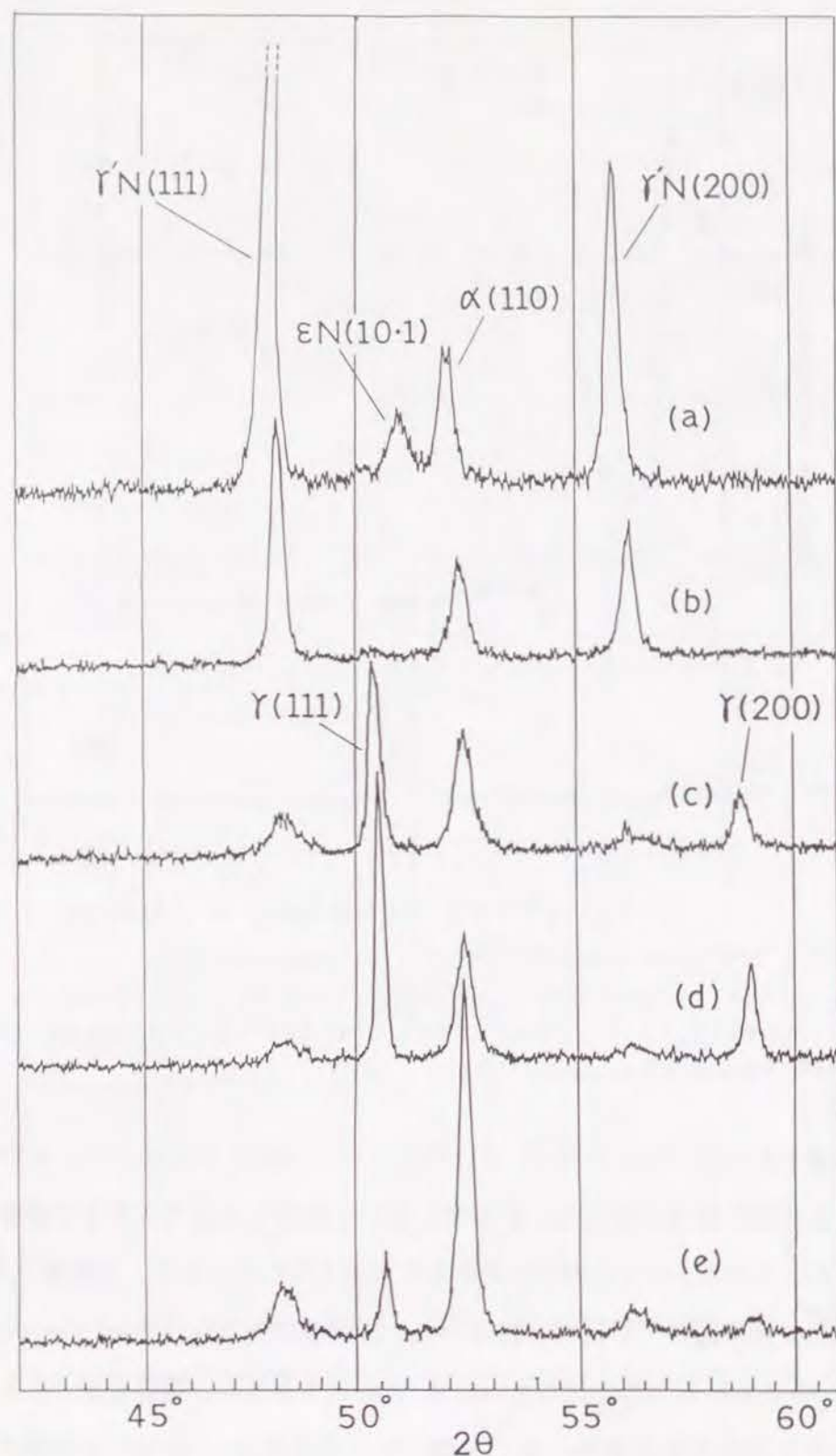


Fig. 6-10 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens cooled in furnace after the ion-nitriding at 923 K for 14.7 ks were electropolished for (a) 0  $\mu\text{m}$ , (b) 8  $\mu\text{m}$ , (c) 30  $\mu\text{m}$ , (d) 50  $\mu\text{m}$  and (e) 60  $\mu\text{m}$ .

の $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが観察される。(c),(d)と $\gamma$ 相の量が多いが、(e)では $\alpha$ 相の量が多くなり、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの量も少し増加する。以上のことから、窒化時に形成された $\gamma$ 相の領域内で、Fig. 6-6(b)の粒界や拡散層に近い側の灰色の部分において、炉冷時に $\gamma$ 相が分解して $\alpha$ 相と $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nに変態したと考えられる<sup>(12)</sup>。また、Fig. 6-7(b),(c)の硬化層のSEM観察により、炉冷後に残った $\gamma$ 相の粒内の拡散層に近い側では、レンズ状マルテンサイトがかなり観察された。なお、先程と同様に、Fig. 6-10(d)で $\gamma$ 相の格子定数(0.3635nm)から求めた窒素含有量は、約2.1mass%になり、水冷時の $\gamma$ 相よりも少ない。従って、Fig. 6-9(b)の炉冷時において $\gamma$ 相の拡散層に近い側で硬度が上昇したのは、マルテンサイトの生成や $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nの析出による。なお、炉冷時(b)の化合物層の硬度の減少は、EPMA分析により、化合物層の窒素濃度が約4.3mass%と水冷時に比べてかなり減少していることが主因と考えられる。また、拡散層の硬度が未処理の場合と同じくらいの値に減少したのは、侵入固溶していた窒素が、冷却時にFig. 6-6(b)のように窒化物として析出したためである。

#### 6. 3. 4 1013K窒化の場合の表面硬化層の分析

1013Kの比較的高温で窒化し急冷した場合の、表面硬化層の分析結果を示す。まず、Fig. 6-11に、1013Kで14.3ks窒化後水冷した時の、窒化層断面の腐食組織の光学顕微鏡写真を示す。この写真より、窒化層内部にレンズ状マルテンサイトが形成されていることがわかる。



Fig. 6-11 Microstructure of specimen ion-nitrided at 1013 K for 14.7 ks.



次に、深さ方向の結晶構造の変化を見るために、先程と同様に電解研磨で削り取りながらX線回折測定を行なった。Fig. 6-12に、1013Kで14.7ks窒化後急冷した時の、各研磨面のX線回折図形をまとめて示す。Fig. 6-12で最表面の(a)には、少量の $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nや $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N( $x > 3$ )からの窒化物の回折線も観察されるが、(b)以後では、 $\gamma$ 相と $\alpha'$ 相のみで構成されるようになる。ここで、 $\alpha'$ 相としたのは、回折線の半値幅が広く、Fig. 6-11で、マルテンサイトの組織が観察されたからである。なお、 $\gamma$ 相の $\alpha'$ 相に対する量比は、(b)から(f)へと内部ほど小さくなっており、それに対応してFig. 6-1(c)の硬さ曲線で、約Hv400から約Hv700に硬度が増加している。また、この場合も同様に $\gamma$ 相の格子定数を求めたところ、0.3633nmから0.3606nmまで内部に向かって減少していた。これより、Fig. 6-12(c)~(d)の間の平均窒素含有量は約1.5mass%と見積もられた。

さらに、Fig. 6-5(c)のように、14.7ks窒化の試料の深さ方向の窒素濃度分布を求めた。窒素濃度分布は緩やかに減少する丘状を示しており、縦軸の窒素含有量は、Fig. 6-5(b)の923K窒化時に導出したものであるが、先程求めた第二層目の平均窒素含有量約1.5mass%とよく対応している。なお、窒素濃度分布を硬化層の部分で一定とし、拡散層の部分は1013Kの $\alpha$ 鉄の窒素の固溶限度約0.06mass%<sup>(12)</sup>から誤差関数的に減少すると仮定し、窒化前後の試料の重量変化から硬化層の平均窒素濃度を概算した。その結果、約1.6mass%とほぼ同じ値が得られ、格子定数から窒素濃度を見積もる方法の妥当性が確認された。

#### 6. 4 考 察

以上のように、窒化温度とその後の冷却方法を変化させることにより、各々特徴のある表面硬化層と拡散層が形成されたが、これらの形成機構を考察する。

まず、803Kの通常の温度での窒化の場合、よく知られているように、表面に $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nを主とした化合物層が形成され、その下層に窒素の拡散層が成長する。次に、923K窒化の場合、表面に高窒素濃度の化合物層が形成され、第二層目に窒素濃度が約2.3mass%の $\gamma$ 相が形成される。 $\gamma$ 相の生成理由は、鉄-窒素系の状態図<sup>(12)</sup>より説明される。すなわち、鉄に窒素が固溶するとA<sub>3</sub>線は著しく降下し、共析点は863Kで

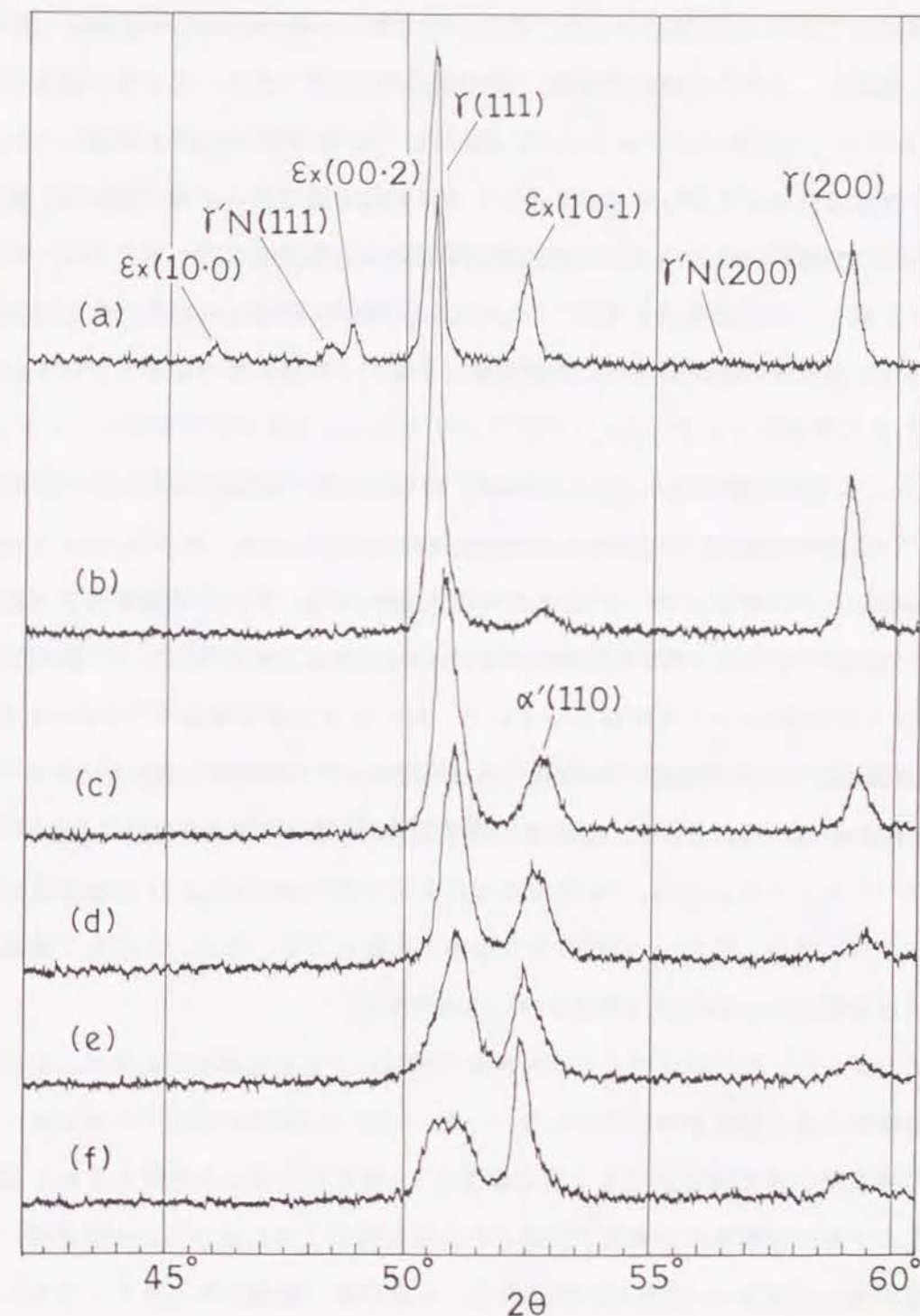


Fig. 6-12 Comparison between X-ray diffraction patterns of electropolished surfaces. The specimens ion-nitrided at 1013 K for 14.7 ks were electropolished for (a) 0  $\mu$ m, (b) 11  $\mu$ m, (c) 28  $\mu$ m, (d) 51  $\mu$ m, (e) 68  $\mu$ m and (f) 78  $\mu$ m.



2.35mass%<sup>(12)</sup>の窒素濃度となる。ここで窒化温度923Kでは、平均約2.3mass%の窒素が固溶しており、A<sub>3</sub>線の $\gamma$ 相側にあり、窒化時に $\alpha$ 相から $\gamma$ 相へ逆変態したものと考えられる。これを水冷した場合、Fe-N系のMs点は、文献(14)より、窒素が約2.2mass%以上で室温以下になり、約2.3mass%では $Ms=263\pm 40K$ と見積もられ、水冷後も室温で $\gamma$ 相が安定して存在する。一方、923Kで窒化後・炉冷の場合は、窒化時には同様に $\gamma$ 相が形成されていたが、炉冷時に粒界と拡散層に近い側から $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと $\alpha$ 相に分解し、平均窒素含有量約2.1mass%の $\gamma$ 相が残留する。なお、この場合は、水冷時より窒素含有量が少なく、拡散層に近い側でより多くのマルテンサイトが形成される。

さらに、1013Kで窒化後・水冷した場合、約953K以上の高温で $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nが分解したり<sup>(12)</sup>、脱窒素現象<sup>(15)</sup>のために化合物層が生じにくく、Fig. 6-12(a)のように最表面に少量の $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nと $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>Nが生じるのみである。Fig. 6-5(c)の窒素濃度分布が示すように、表面近傍の $\gamma$ 相が形成されている領域から拡散層の付近まで、窒素濃度が約2mass%から約1mass%まで減少している。鉄-窒素系の状態図<sup>(12)</sup>より、1013KでのA<sub>3</sub>変態曲線との交点は約0.8mass%であり、窒化時には拡散層の近くまで $\gamma$ 相であったことがわかる。これを水冷した場合、窒素濃度が、Ms点が室温付近になる約2.2mass%<sup>(14)</sup>より小さいため、Fe-N系のマルテンサイトが生成し、その量は硬化層の内部ほど多くなり、Fig. 6-1(c)のような硬さ曲線となる。なお、この第二層目の平均窒素濃度約1.5mass%のMs温度は $398\pm 40K$ である<sup>(14)</sup>。

以上のように、803K窒化のような共析点(863K)以下の窒化温度の場合は、化合物層と拡散層からなる窒化層が形成される。一方、923K, 1013K窒化のような共析点以上の窒化の場合は、窒化時に対応する窒化温度とA<sub>3</sub>線との交点から見積もられる窒素濃度以上の $\gamma$ 相が拡散層の上層部に形成され、窒化時間と共に成長し、冷却過程で窒素含有量の違いによるMs温度との関連から、 $\gamma$ 相の単一組織になったり、マルテンサイト組織になると考えられる。

## 6. 5 結 言

工業用純鉄に対し、体積比N<sub>2</sub>80%+H<sub>2</sub>20%の混合ガス665Paを用いて、803・923・

1013Kの温度で2.1~14.7ksイオン窒化し、窒化後水冷（一部炉冷）した場合、以下のような特徴のある表面硬化層が得られた。

(1) 803K窒化後・水冷の場合、表面に主として $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nよりなる化合物層（約Hv700）、二層目に拡散層（約Hv250）が形成された。

(2) 923K窒化後・水冷の場合、表面に主として $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nよりなる化合物層（約Hv700）、二層目に $\gamma$ 相（約Hv400、平均窒素濃度約2.3mass%、化合物層の約2倍弱の厚さ）、三層目に拡散層が形成された。

(3) 923K窒化後・炉冷の場合、 $\gamma$ 相の粒界や拡散層に近い部分で $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nや $\alpha$ 相が生成し、 $\gamma$ 相中の拡散層に近い部分でレンズ状マルテンサイトが観察され、硬度が上昇した。拡散層の硬度は、窒化鉄の針状析出により、母材とほぼ同じ硬さになる。

(4) 1013K窒化後・水冷の場合、表面に薄い化合物層、二層目に $\gamma$ 相とマルテンサイト $\alpha'$ 相よりなる硬化層（平均窒素濃度約1.5mass%）が形成された。 $\alpha'$ 相の量は内部ほど多く、表面近傍から内部にかけて硬度が約Hv400から約Hv700に上昇した。三層目に拡散層が形成された。

(5) 923K, 1013Kの処理では、窒化時に鉄-窒素系状態図に対応する窒素濃度で $\gamma$ 相が形成され始め、水冷時に窒素濃度とMs点の関係により、前者では $\gamma$ 相が室温でも安定に存在し、後者では $\alpha'$ 相に変態する。



## 参 考 文 献

- (1) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (2) 千早 正、浦尾亮一、吉岡振一郎: 日本金属学会誌、39(1975), 156.
- (3) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、苧野兵衛: 日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (4) 曾根 匠、山中久彦: 日本金属学会誌、41(1977), 620.
- (5) 浦尾亮一: 金属表面技術、29(1978), 477.
- (6) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (7) T. Sone, E. Tsunasawa and K. Yamanaka: Trans. JIM, 22(1981), 237.
- (8) T. Shibutani, Y. Kanzaki and O. Matsumoto: J. Less-Common Met., 113(1985), 177.
- (9) E. Rolinski: Surf. Eng., 2(1986), 35.
- (10) H. Miyamura, J. Takada, H. Kuwahara and S. Kikuchi: J. Mater. Sci., 21(1986), 2514.
- (11) K. Ozbaysal and O. T. Inal: J. Mater. Sci., 21(1986), 4318.
- (12) V. G. Paranjpe, M. Cohen, M. B. Bever and C. F. Floe: Trans. AIME, 188(1950), 261.
- (13) G. R. Booker, J. Norbury and A. L. Sutton: J. Iron Steel Inst., 187(1957), 205.
- (14) 土屋正行、泉山昌夫、今井勇之進: 日本金属学会誌、29(1965), 427.
- (15) 今井勇之進、泉山昌夫、土屋正行: 日本金属学会誌、29(1965), 1047.

## 第 7 章 イオン窒化後、窒化チタンを 被覆されたオーステナイト系 304 ステンレス鋼の機械的性質

### 7. 1 緒 言

機械材料の表面硬化処理法の一つであるイオン窒化法は、 $N_2-H_2$ 系のグロー放電プラズマを用いて表面に高硬度の拡散層を形成し、耐摩耗性・耐疲労性を向上させるものである<sup>(1)-(9)</sup>。従来の塩浴窒化<sup>(10)-(13)</sup>やガス窒化法と異なり、無公害・省エネルギー等の利点を持ち、機械部品や工具・金型の表面処理法として、窒化処理の中の主流になりつつある。しかし、耐食性に対する効果は必ずしも十分でなく、ステンレス鋼においては、逆に劣化し問題になっていた<sup>(4)(5)(7)</sup>。

次に、近年、イオンプレーティング等により約573~773Kの低温での物理的蒸着法(PVD法)が開発され、特にTiNのセラミック被覆処理<sup>(14)-(33)</sup>が、切削工具や金型あるいは眼鏡枠や時計等の装飾用に応用され、PVD法の開発の牽引役を果たしている。TiNのセラミックス被覆の特徴としては、非常に高硬度で耐食性・非溶着性・装飾性等にすぐれていることである。しかし、被覆層の厚さは、数 $\mu m$ と薄く、高硬度の脆性材料を材料物性の異なる基板へコーティングするため、基板との密着性や耐衝撃性が問題になっていた。たとえば、切削工具のように、熱処理により既に硬化されている鋼へのコーティングの場合は影響が少ないが、下地が硬化されていない普通の金属材料では、より小さい荷重で下地の塑性変形が発生し、TiN膜にクラックが入るため、TiN膜の効果が十分に発揮できないことが多かった。この対策として、TiNを被覆する前工程として表面硬化処理を行うことが考えられる。さらに、簡便で、PVD法と同じプラズマ技術を利用するという観点から、表面硬化処理としてイオン窒化処理が実用的である。TiN被覆の前処理としての窒化処理の効果は、報告例が少なく、低真空のプラズマで窒化処理を行い、その後同一の装置内でイオンプレーティングによりTiNを被覆するという文献<sup>(16)(17)</sup>がある。また、類似の研究として、イオン窒化処理後、1273Kの高温でCVDによりTiN膜を蒸着し、TiNの膜厚を厚くしたり<sup>(25)</sup>、 $N^+$ イオン注入により密着性を向上した<sup>(28)</sup>という報告例もあるが、これらはその機械的性質に関



しては十分に調べていない。

今回の研究の目的は、イオン窒化により高硬度の拡散層を形成し、その上にイオンブレーティングによりTiNを被覆することにより、窒化層とTiN膜の複合層を作成し、複合化することによる機械的性質の変化を明らかにすることにある。試料としては、耐摩耗性向上のためにイオン窒化処理が利用されているオーステナイト系304ステンレス鋼を用い、イオン窒化後、イオンブレーティングによりTiNを被覆する複合表面処理を行ない、処理後の試料の耐摩耗性・耐食性・耐疲労性等の機械的性質の変化を検討した。

## 7. 2 実験方法

### 7. 2. 1. 試料作成方法

試料は、市販のSUS304鋼の丸棒を用いた。化学組成は、Table 3-1と同じである。

まず、摩耗試験と腐食試験用の試料作成法を記す。試料は直径20mm、厚さ8mmの円柱形状に切断し、表面を#1200番までエメリー紙で研磨後、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒で鏡面仕上げをした。なお、この状態を、以下の文中で未処理の試料と呼ぶ。この試料を、アセトンで脱脂洗浄後、第2章に記した装置で、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 系の直流グロー放電によるイオン窒化処理を行った。窒化条件としては、放電用気体体積混合比； $\text{N}_2 80\% + \text{H}_2 20\%$ 、圧力； $665\text{Pa}$ 、処理温度； $853\text{K}$ 、処理時間； $7.5\text{ks}$ であった。イオン窒化処理後の試料は、TiNの密着性を向上するために、表面の化合物層を#1200番までエメリー紙で研磨除去後、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒で仕上げ研磨を行った。このように試料表面の化合物層を除去した状態を、以下の文中で窒化処理後の試料と呼ぶ。

次に、TiN被覆は、Fig. 7-1に示すアーク放電型高真空イオンブレーティング装置(34)～(37)を使用した。この装置は、神港精機(株)製で、真空槽が直径1100mm、奥行800mmの横置自公転型である。Fig. 7-1は、回転主軸に対して平行な方向から見た装置の模式断面図であるが、試料は、ルツボ付近を中心として自公転し、ルツボに対し上面の(A)領域でTiNが蒸着され、下面の(B)領域でカーボンヒーターにより加熱される。あらかじめ、フロンによる洗浄工程後の未処理または窒化処理後の試料を真空槽内に設置し、拡散ポンプにより約 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した。試料は、蒸発源のルツボ

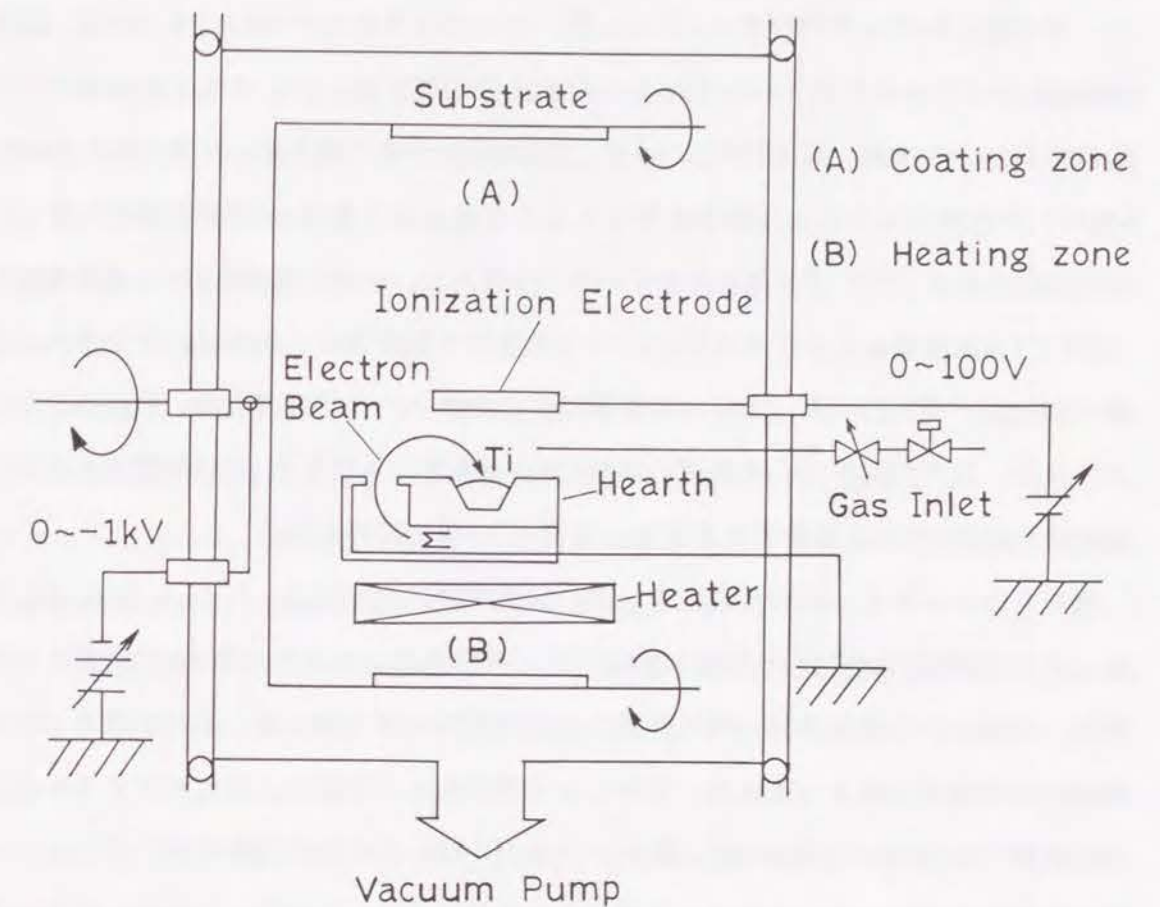


Fig. 7-1 Schematic depiction of arc discharge type high vacuum ion-plating system.

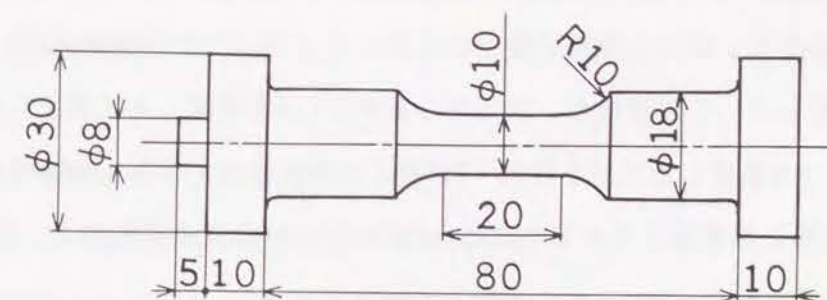


Fig. 7-2 Shape and dimensions (in millimeters) of the specimen for the fatigue test.



上面からの距離約390mmで、自転角速度1.8rad/s、公転角速度0.1rad/sで回転させた。その後、H<sub>2</sub>ガスを27Pa導入し1.2ks間、さらにArガスを5Pa導入し0.6ks間、各々放電電圧1kVでイオンボンバードによる表面洗浄処理を施した。次に、水冷銅ハース内のチタン（工業用、純度97%以上）を、270度偏向型電子銃を用いて電力6kW（10kV、600mA）で溶解し、約0.1μm真空蒸着した。この純チタン層は、TiNの密着性を向上させるためである<sup>(29)</sup>。さらに、N<sub>2</sub>を2×10<sup>-2</sup>Pa導入し、イオン化電圧35V、基板電圧-400VでTiNを蒸着した。イオンボンバード処理時や蒸着時に、試料は、真空槽内に設置されたカーボンヒーターとイオン衝撃により加熱され、試料温度は、約623Kであった。なお、以下の文中で、未処理の試料にTiNを蒸着した状態を、TiN被覆後の試料、窒化後の試料にTiNを蒸着した状態を、窒化+TiN後の試料と呼ぶ。

次に、疲労試験用の試料作成法を示す。疲労試験片の形状は、Fig. 7-2に示すように、平行部直径10mmの平滑試験片を用いた。平行部は、エメリー紙で#3000番まで研磨後、体積比10%過塩素酸+90%酢酸の溶液で電解研磨を施した。この状態を、疲労試験片の未処理と呼ぶ。その後、アセトンで洗浄し、大形試料の窒化ができるイオン窒化装置（真空槽有効径500mm、高さ1000mm、（財）応用科学研究所製）にてイオン窒化処理を行った。窒化条件は、放電用気体体積混合比；N<sub>2</sub>40%+H<sub>2</sub>60%、圧力；約730Pa、処理温度；823K、処理時間；43.2ksであった。窒化処理後の試料は、表面の化合物層を除去するために、#3000番までエメリー紙で研磨後、1μmのダイヤモンドペーストで最終仕上げを行った。この状態を、以下の文中で窒化処理後の試験片と呼ぶ。次に、未処理の試料と窒化処理後の試料に、TiNをイオンブレーティングで被覆したが、蒸着条件は、先述の摩耗試験用の条件と同じで、Tiの中間層を約0.1μm蒸着後、約623Kで行った。この場合も、未処理の試料にTiNを蒸着した状態をTiN被覆後の試料、窒化後TiNを蒸着した状態を窒化+TiN後の試料と呼ぶ。また、未処理の試料は、TiN被覆とほぼ同じ熱履歴を与えるために、623Kで7.2ks真空焼鈍を加え、疲労試験に供した。

## 7. 2. 2 評価方法

このように各種表面処理を加えられた試料に対し、まず、光学顕微鏡、SEM、X線回折、微小硬度計等により、表面形状や組織、結晶構造、硬度等の物理的性質を調べ

た。組織観察には、質量比6%塩化第二鉄-3%塩酸-91%エタノールの腐食液を用いた。

次に、耐摩耗性、耐食性、耐疲労性の機械的性質を調べ、耐摩耗性は、大越式摩耗試験機を使用して評価した。この試験機は、一定の接触圧力で回転体を試料に押し付け、試料表面の摩耗痕幅から摩耗量を求めるものであり、他の文献<sup>(15)(23)(24)</sup>にTiN膜に対する応用例が報告されている。今回の摩耗条件としては、回転体材質をオーステナイト系304ステンレス鋼、摩擦速度を0.51m/sの一定値、最終荷重を21Nとし、大気中室温で非潤滑下で行った。摩擦距離を600mまで変化させた時の、各種表面処理された試料の摩耗量の比較から、耐摩耗性を評価した。また、耐食性は、ポテンシオスタットを用いて、液温約293Kの0.5kmol/m<sup>3</sup>硫酸中における各種表面処理後の試料の分極曲線を測定し、電流密度の比較から判断した。他の文献<sup>(20)-(22)(30)(31)</sup>にTiN膜に対する同様な測定例が報告されている。照合電極として硫酸水銀電極(Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.5kmol/m<sup>3</sup>))、対極として白金を用いた。試料極は、測定部（6mm角の正方形）以外全てエポキシ樹脂で覆い、溶液中にN<sub>2</sub>ガスを吹き込みながら自然電位を測定した。その後、カソード側とアノード側に分極し、その時回路内に流れる電流が十分安定してから電流値を測定した。最後に、疲労試験は、油圧サーボ式疲労試験機（容量100kN）を用い、引張-圧縮の両振り負荷による軸荷重試験を実施した。各種表面処理後の試験片に対し、応力振幅と破断までの繰返し数の関係を示すS-N曲線を求め、疲労寿命の比較から耐疲労性を判断した。繰返し荷重としては、周波数2~4Hzで、正弦波を与えた。なお、TiN膜に対する疲労試験の実験例としては、回転曲げ疲労試験機によるものが報告されている<sup>(32)(33)</sup>。

## 7. 3 実験結果および考察

### 7. 3. 1 窒化層およびTiN膜の物理的性質

窒化処理後および窒化+TiN後の試料の、窒化層やTiN膜の厚さおよび組織や硬度を調べるために、試料断面の組織観察や硬度測定を行った。Fig. 7-3に、窒化+TiN後の試料断面の、光学顕微鏡による腐食組織を示す。左側の白い帯状部はTiN膜、隣の黒っぽく腐食されている領域は窒化層、その次が未硬化部の母材である。窒化層の表





Fig. 7-3 Microstructure of the specimen ion-nitrided at 853 K for 7.5 ks and then coated with TiN.

面から測定された硬度は約Hv1100であるが、内部の拡散層の硬度はHv900~1000で、窒化層の先端部を越えると急激に未処理の硬度Hv200に低下する硬さ曲線を示す。なお、この硬さ曲線は、TiN被覆前後ではほぼ同じであった。この断面組織観察より、窒化層の厚さは、摩耗および腐食試験用の円柱状タイプの方が55  $\mu\text{m}$ 、疲労試験片の方は平行部での厚さが120  $\mu\text{m}$ で均一であった。なお、母材平均粒径は約60  $\mu\text{m}$ であり、前者は母材粒径とほぼ同じで、後者は約2倍になっている。一方、被覆層の全厚さは、1.8  $\mu\text{m}$ であり、Tiの中間層が約0.1  $\mu\text{m}$ であるので、TiNとしては1.7  $\mu\text{m}$ の膜厚となる。被覆層の厚さおよび均一性は、試料表面より蛍光X線膜厚測定機でも測定し、同じ値を得た。また、これを用いて、疲労試験片のTiN膜厚の均一性も確認した。

次に、試料表面からのX線回折測定(Co管球、20kV-12mA)を行った。Fig. 7-4の(a)、(b)は、各々未処理と窒化処理後の試料に、同条件でTiNを被覆した後のX線回折図形である。Fig. 7-4(a)には、下地の母相の $\gamma$ 相の回折線が観測され、TiNが(111)面に優先配向していることがわかる。Fig. 7-4(b)では、下地の $\gamma$ 相の半値幅が、窒素を固溶して拡がっていること、変態により $\alpha$ 相が形成されていることがわかる。ここで、 $\gamma : \text{N}$ や $\alpha : \text{N}$ は、窒素を固溶していることを示す。また、先述したように、表面の化合物層を除去しているため、 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ や $\epsilon - \text{Fe}_2 - 3\text{N}$ の窒化鉄の回折線は観測されない。また、下地の窒化層の有無に関係なく、TiNの回折線は(a)、(b)と同じで、結晶構造も両者ではほぼ同じであると判断される。

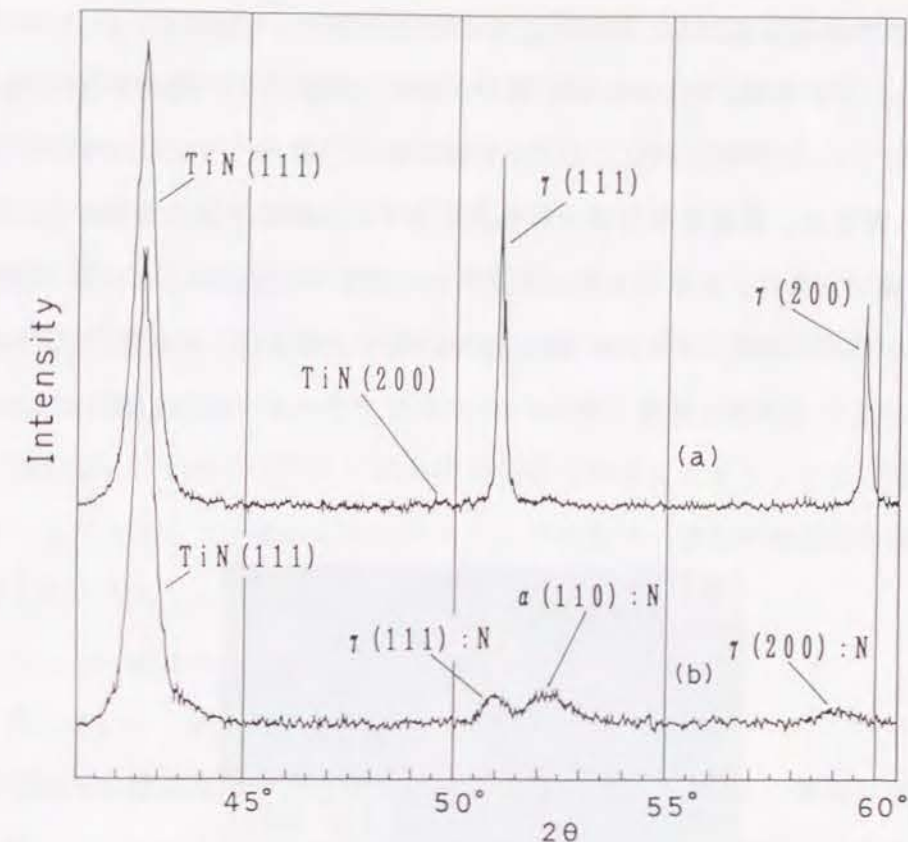


Fig. 7-4 X-ray diffraction patterns taken from the specimens (a) only coated with TiN and (b) ion-nitrided at 853 K for 7.5 ks and then coated with TiN.

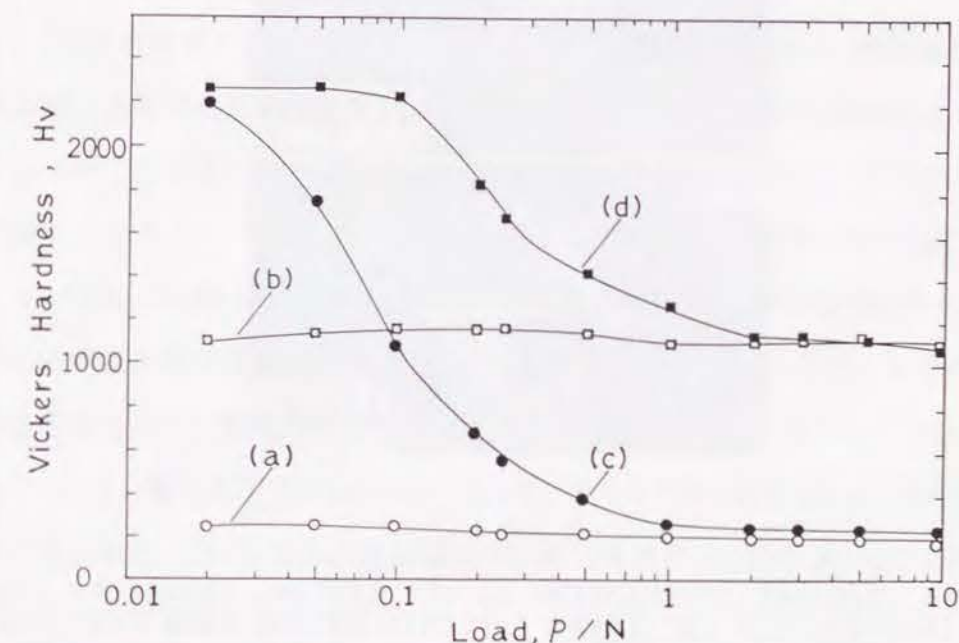


Fig. 7-5 Load dependence of the Vickers microhardness for the specimens (a) untreated, (b) ion-nitrided, (c) only coated with TiN and (d) ion-nitrided and then coated with TiN.



さらに、荷重を変えながら、試料表面から硬度を測定した結果をFig. 7-5に示す。この図で、(a)は未処理、(b)は窒化処理、(c)はTiN被覆、(d)は窒化+TiNの場合である。この図より、未処理と窒化処理後の表面硬度が、各々約Hv200とHv1100であること、TiN膜の硬さが、軽荷重のところから判断して約Hv2200であることがわかる。TiN膜は、硬く脆いために、ピッカースの圧痕の斜面上および周辺部にクラックが発生したが、下地が未処理の場合は約0.1N、窒化処理の場合は約1Nと、未処理の方がより低い荷重から発生し、その量も多かった。Fig. 7-6に、ピッカースの圧痕の写真を示す。

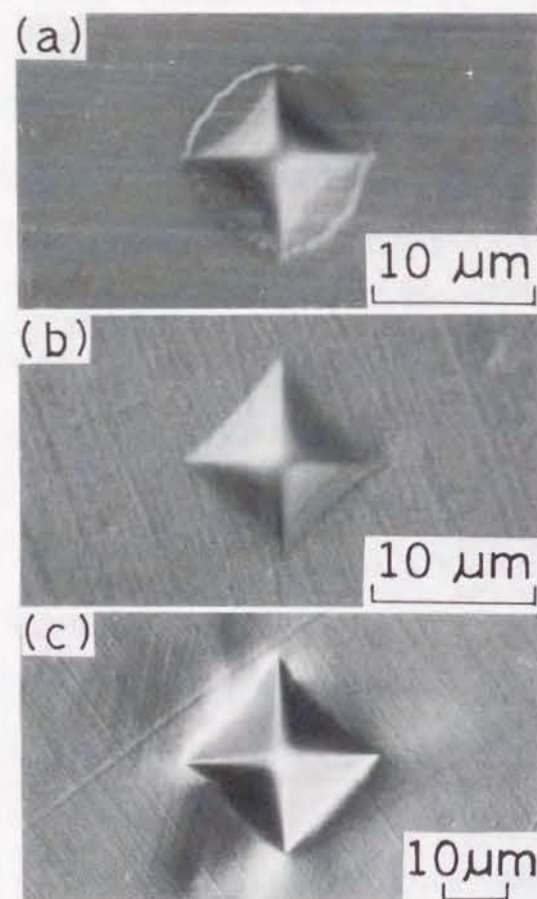


Fig. 7-6 Optical micrographs of the typical shapes of indentations for the specimens (a) only coated with TiN (0.25 N load), (b) ion-nitrided and then coated with TiN (1 N load) and (c) untreated (1 N load).

Fig. 7-6(a)は、TiN膜のみの試料に対する0.25Nの荷重時の圧痕の形態で、圧痕の周辺および圧痕の斜面上で周縁部と平行に多数のクラックが発生している。(b)は、下地が窒化処理の場合で、荷重が1Nと大きいにもかかわらず、ほとんどクラックは観測されない。下地が未処理の場合にクラックの発生量が多い原因としては、下地の塑性変形の量の違いと、膜と下地の界面での密着性の大小が考えられる。Fig. 7-6(c)は、塑性変形の例として、未処理に1Nで圧痕を形成させた場合であるが、圧痕周辺部は大きく盛り上がり、すべり線も発生している。(a)で、圧痕周辺部に円形のクラックが発生したのは、この盛り上がりによる膜内の張力が原因と考えられる。膜との密着性は、よく似た大きさの圧痕の斜面上のクラックの数が、窒化処理後の方が少ないために、窒化処理されている方が良いと判断される。

### 7. 3. 2 表面処理後の試料の機械的性質の変化

#### 7. 3. 2. 1 耐摩耗性

大越式摩耗試験機を用い、各種表面処理を行った試料に対し、摩擦距離と摩耗量の関係を調べた。Fig. 7-7に、摩擦距離を600mまで変化させた時の、(a)未処理、(b)窒化処理、(c)TiN被覆、(d)窒化+TiNの試料の摩耗曲線を示す。この図より、未処理に対して窒化処理を施すと、摩耗量が著しく減少し、耐摩耗性が向上することがわかる。また、TiNを被覆する効果としては、窒化後TiNを被覆する場合は、摩耗量がさらに減少するが、未処理に対する被覆では、摩擦距離が増加すると逆に未処理より摩耗量が多くなった。これは、硬さ試験時の圧痕周辺のクラックと同様に、下地が未処理では塑性変形されやすく、今回の摩耗条件では、回転体が試料に突入する端部でTiNにクラックが入り、TiNの摩耗粉が形成され、アブレシブ作用が生じるためである。

図中の原点を通る曲線は、測定値の最小自乗法から求めたもので、この曲線の600mの時の値をもとに比摩耗量を求めると、未処理では $1.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ 、TiN被覆では $1.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$ 、窒化処理では $4.9 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ 、窒化+TiNでは $3.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ となる。これより、窒化+TiNの複合表面処理では、未処理に対し比摩耗量が1/5に減少し、耐摩耗性が向上することがわかる。



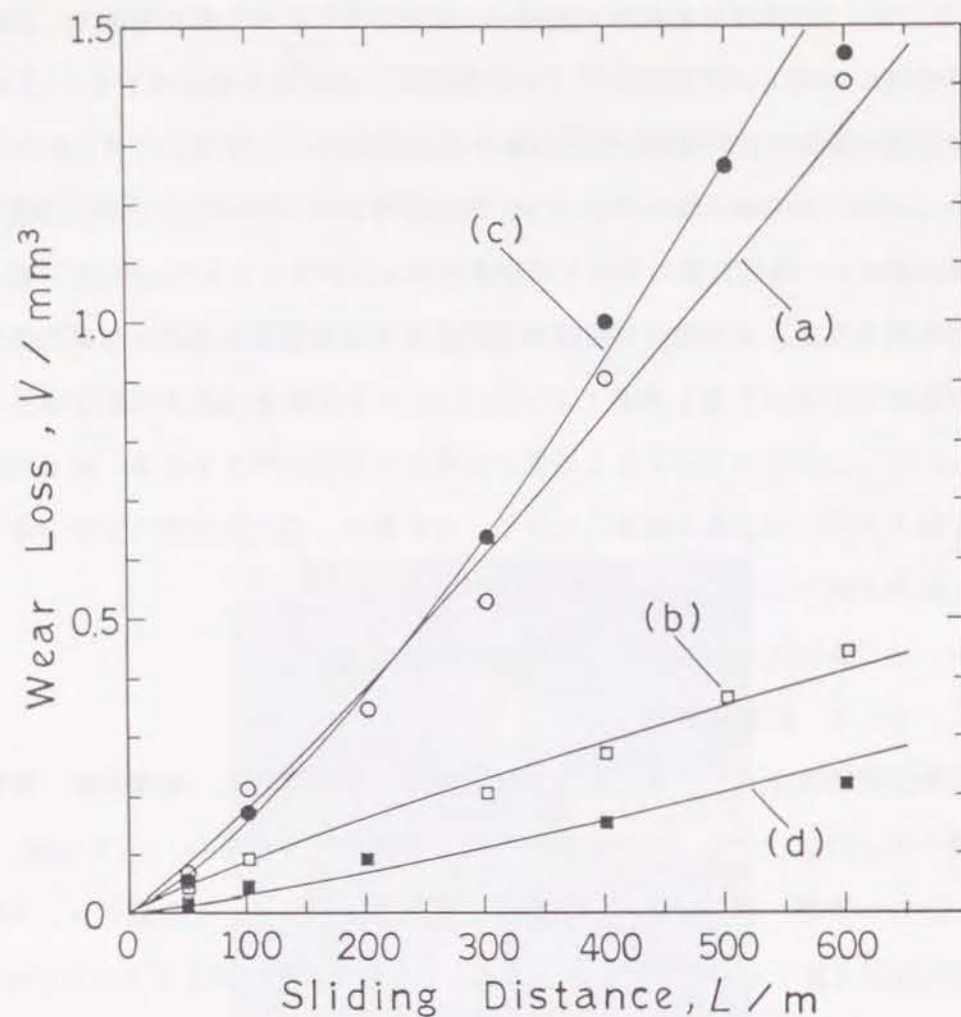


Fig. 7-7 Wear loss as a function of sliding distance for the specimens (a) untreated, (b) ion-nitrided, (c) only coated with TiN and (d) ion-nitrided and then coated with TiN. Sliding speed: 0.51 m/s. Final load: 21 N.

### 7.3.2.2 耐食性

ステンレス鋼に対し、イオン窒化処理を施すと、窒化層内にCrNが析出し、Crの固溶濃度が減少するため、耐食性が劣化することが知られている。しかし、第4章で示したように、オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、CrNが析出しない約623Kの低温で、体積比 $N_2$ 20%+ $H_2$ 80%の放電ガスを用いてイオン窒化処理を施すと、表面にf.c.t.の窒化物 $Y_N$ によるHv1500の硬化層が形成され、耐食性もあまり劣化しないことを報告してきた。Fig. 7-8は、これらの処理による耐食性の変化を調べるために、

ポテンシヨスタットにより測定した $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中の分極曲線である。横軸は、水素電極に対する電位に換算してある。Fig. 7-8(a)は未処理、(b)は窒化処理(窒化温度853K)、(e)は低温での窒化処理(窒化温度約623K)、(f)は低温窒化処理後、823Kで7.2ks真空焼鈍を行った試料の測定例である。Fig. 7-8(a)、(b)のアノード側の比較より、窒化処理を施すと電流密度が2桁以上増加し、耐食性が劣化することがわかる。一方、(a)、(e)の比較より、低温での窒化では約1桁程度増加する程度で、劣化の度合いが少ないことがわかる。このように低温で窒化することにより、かなり劣化の少ない高硬度の窒化層が形成されるが、第4章で述べたように、長時間の窒化時間を

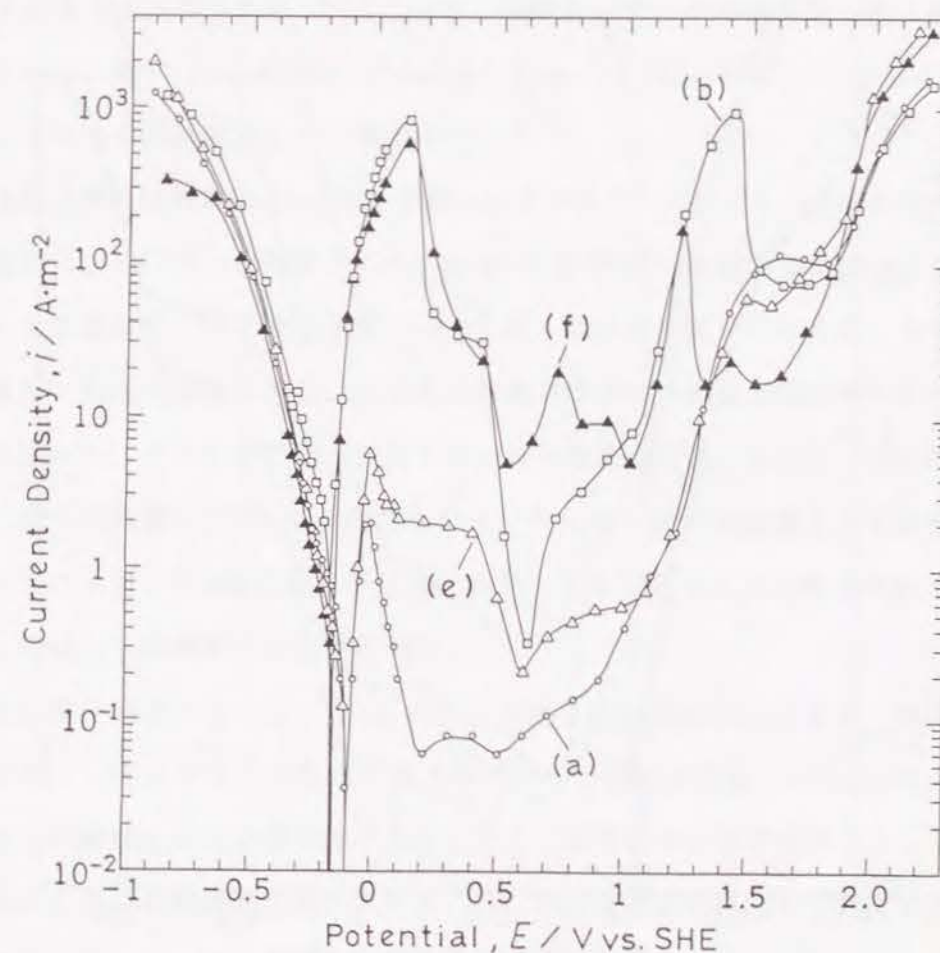


Fig. 7-8 Potentiostatically determined polarization curves tested in  $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  aq. solution for the specimens (a) untreated, (b) ion-nitrided at 853 K, (e) ion-nitrided at about 623 K and (f) ion-nitrided at about 623 K and then vacuum annealed at 823 K for 7.2 ks.



必要とすることや、約723K以上で $\gamma_N$ 相が消滅し $\alpha$ 相やCrNが形成され、CrN析出による耐食性の劣化等の問題もある。例えば、Fig. 7-8(f)は、低温窒化後の試料を823Kで7.2ks真空焼鈍した時の結果であるが、(e)より電流密度が増加し、853K窒化の(b)曲線とほぼ同じになっていることがわかる。

次に、Fig. 7-9は、TiN膜の効果を調べるために、同じく0.5kmol/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で測定された分極曲線の結果である。この図で、(a)が未処理、(b)が窒化処理（窒化温度853K）、(c)がTiN被覆、(d)が窒化+TiNの試料である。Fig. 7-9の(a)、(c)の比較に

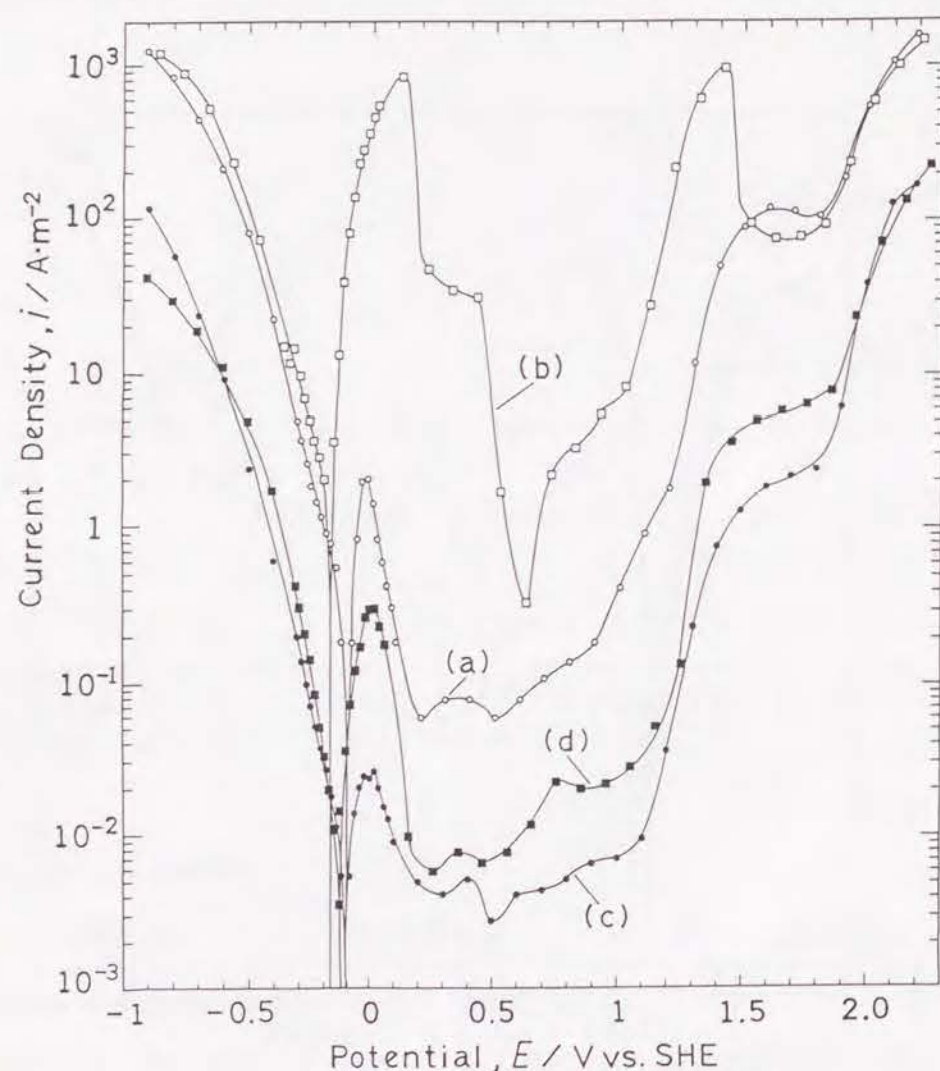


Fig. 7-9 Potentiostatically determined polarization curves tested in 0.5 kmol/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. solution for the specimens (a) untreated, (b) ion-nitrided at 853 K, (c) only coated with TiN and (d) ion-nitrided and then coated with TiN.

より、未処理にTiNを被覆すると、アノード側の分極曲線で1桁以上電流密度が減少し、耐食性が向上していることがわかる。また、この図の(d)の窒化+TiNの場合は、(c)のTiN被覆ほどではないが、(a)の未処理より1桁程度電流密度が減少し、耐食性が向上していることがわかる。TiN被覆が耐食性に与える影響は、欠陥等の膜質に左右される<sup>(20)-(22)</sup>。また、最近の文献<sup>(30)(31)</sup>では、Tiのアンダーコートが耐食性の改善に効果があると報告している。今回のTi中間層0.1μm蒸着後、TiNを1.7μm被覆した膜は、下地との密着性が良く、欠陥の少ない緻密な膜質であったと判断される。

### 7.3.2.3 耐疲労性

引張-圧縮の繰り返し応力（正弦波2~4Hz）による、軸荷重下の疲労試験の結果をS-N曲線にまとめてFig. 7-10に示す。横軸は破断までの繰り返し数、縦軸は応力振幅である。図中(a)は未処理、(b)は窒化処理、(c)はTiN被覆、(d)は窒化+TiNの場合で、各々4本の試験片に対し測定を行った。

未処理の場合の測定結果(a)は、文献(38)の実験データのばらつきの範囲内にあり、疲労限度は、約230MPaと判断される。(c)の未処理にTiNを被覆する場合は、270MPa以下の応力において、若干疲労寿命が向上した。これは文献(32)にも記されているように、表面の被膜の存在により、疲労き裂の発生源となる表面の塑性変形が拘束されることによって、疲労き裂の発生が遅れるためと考えられる。しかし、290MPaの高応力では、疲労の早期にTiN膜に多数のクラックが入り、逆に未処理よりも疲労寿命が低下した。これは、TiN膜の割れが起点となり、き裂が発生したと考えられるが、詳細についてはさらに検討する必要がある。

次に、窒化処理を行うと、(b)のように大幅に疲労寿命が向上する。窒化処理材の疲労特性は、タフトライド処理された鋼に対し、例えば文献(10)-(13)のように回転曲げ疲労試験機によりかなり調べられており、疲労寿命が伸びる理由として、硬化層の形成により、材料表面が強化されること、表面に圧縮残留応力が発生することなどが指摘されている。窒化処理材の軸荷重下の疲労試験<sup>(14)</sup>や窒化されたステンレス鋼に対する疲労試験<sup>(12)</sup>の研究例は少ないが、疲労寿命が伸びると報告されている。今回も軸荷重下の疲労試験であるが、同様な理由から大幅に疲労寿命が向上している。また、380MPa以上では、早い段階で窒化層表面にき裂が発生し、疲労寿命が短かった



が、370MPaから急に疲労寿命が伸びる傾向を示した。4本の試験片の結果であるが、図より約350MPaを疲労限度とすると、未処理の疲労限度約230MPaに対し、約1.5倍疲労限度が向上したことになる。また、(d)の窒化+TiNの場合は、窒化のみの場合より少し疲労寿命が低下したが、S-N曲線はよく似た傾向を示した。疲労寿命が、窒化処理のみより低下する理由としては、TiN蒸着時に約623Kまで温度が上昇し、内部ひずみが緩和されること、またPVD被覆の場合は被膜に圧縮残留応力が生じるが、母材側にはそれと平衡するために引張り残留応力が生じると報告されており<sup>(18)(19)</sup>、窒化層内の圧縮残留応力が減少するためと考えられる。このように、窒化処理のみの場合よりは疲労寿命が少し減少するが、窒化処理と同様に疲労限度を見積もると約330MPaとなり、未処理の場合と比較すると、約1.4倍と大幅に疲労限度が向上している。

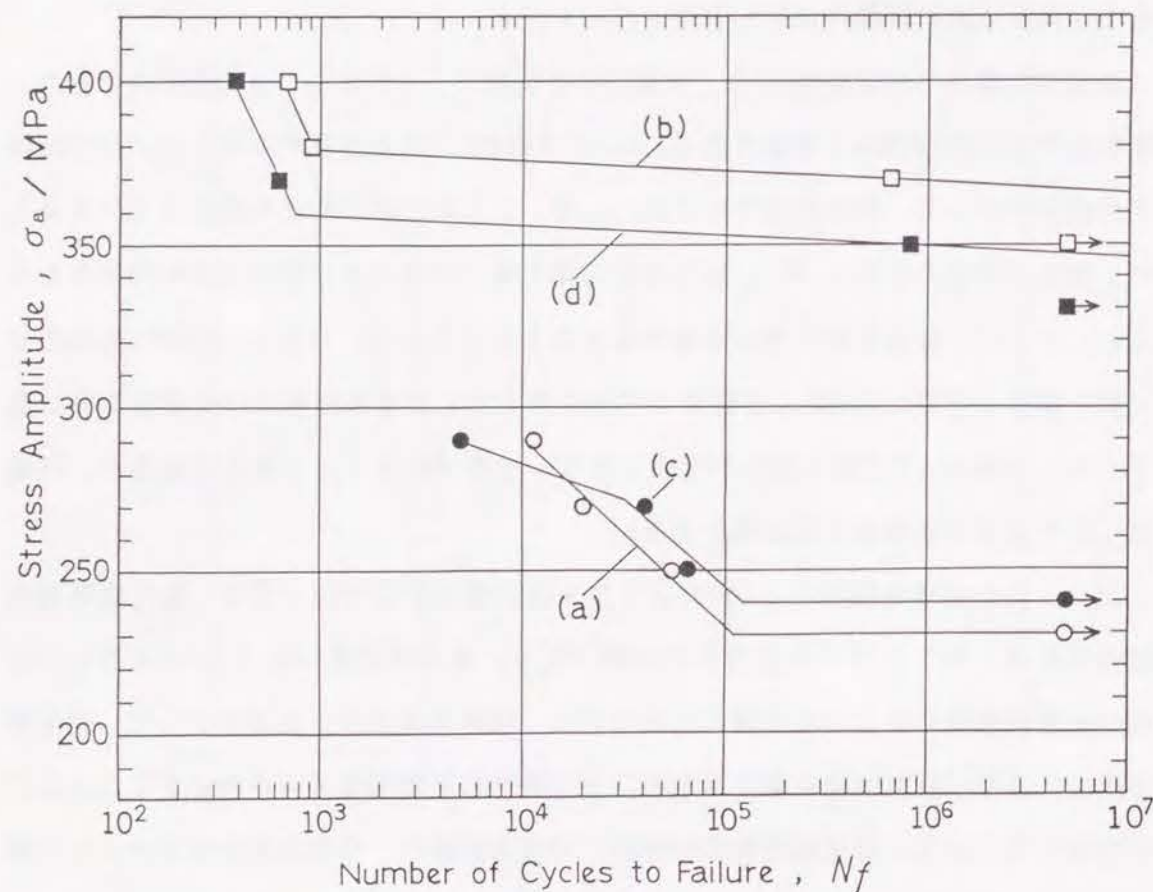


Fig. 7-10 S-N diagram showing uniaxial stress fatigue properties for the specimens (a) untreated, (b) ion-nitrided, (c) only coated with TiN and (d) ion-nitrided and then coated with TiN.

#### 7. 4 結 言

オーステナイト系304ステンレス鋼に対し、823~853Kでイオン窒化後、イオンプレATINGにより約623KでTiNを被覆する複合表面処理を行い、以下のような結論を得た。なお、TiN膜は、Ti中間層を約0.1 $\mu$ m蒸着後、TiNを約1.7 $\mu$ m蒸着して作成した。

(1) TiN膜は、(111)面に配向しており、下地の窒化処理の有無にかかわらず、TiNの回折パターンはほぼ同じであった。

(2) 試料表面からの硬度測定より、母材・窒化層・TiN膜の硬度は、各々約Hv200、Hv1100、Hv2200であった。TiN膜は、硬く脆いために、ピッカースの圧痕の斜面および周辺部にクラックが発生したが、下地が硬化されていない未処理にTiNを被覆した試料は、下地の塑性変形のため、より小さい荷重でクラックが発生し、その量も多くなった。

(3) 窒化を施すと、耐摩耗性は著しく改善され、窒化後、TiNを被覆した試料は、さらに耐摩耗性が向上した。しかし、未処理にTiNを被覆した試料は、この摩耗条件では下地の塑性変形によりクラックが形成され、アブレシブ作用により、逆に耐摩耗性が劣化した。

(4) ステンレス鋼を窒化すると、CrN形成によるCr固溶濃度減少のため、耐食性が劣化する。0.5kmol/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の分極曲線で判断すると、窒化後、TiN被覆された試料は、TiN被覆のみの試料ほどではないが、未処理よりもアノード側の電流密度が約1桁減少し、耐食性が向上した。

(5) 軸荷重下の疲労試験で、未処理材の疲労限度約230MPaに対し、TiN被覆のみでは疲労寿命が少し向上する程度であるが、窒化処理をすると約1.5倍に向上した。窒化後、TiNを被覆した試料は、窒化のみの場合より疲労限度が少し低下したが、未処理に比較して約1.4倍に向上した。



# 参 考 文 献

- (1) M. Hudis: J. Appl. Phys., 44(1973), 1489.
- (2) 高瀬孝夫、中村康彦、住友 誠、喜多 清、苧野兵衛:  
日本金属学会誌、40(1976), 663.
- (3) 浦尾亮一、小又 隆: 金属表面技術、31(1980), 17.
- (4) T. Bell, Z. L. Zhang, J. Lanagan and A. M. Staines:  
Coat. Surf. Treat. Corros. Wear Resist.(1984), 164.
- (5) Z. L. Zhang and T. Bell: Surf. Eng., 1(1985), 131.
- (6) F. El-Hossary, F. Mohammed, A. Hendry, D. J. Fabian and Z. Szaszne-Csih:  
Surf. Eng., 4(1988), 150.
- (7) E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti: Metall. Sci. Technol.,  
6(1988), 33.
- (8) S.-P. Hannula, P. Nenonen and J.-P. Hirvonen:  
Thin Solid Films, 181(1989), 343.
- (9) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csih:  
J. Appl. Phys., 66(1989), 5598.
- (10) 浅見克敏、寺沢正男、吉岡靖夫: 日本機械学会論文集、42(1976), 989.
- (11) 岡崎章三、岡田友信、中村 宏: 材料、27(1978), 454.
- (12) 今井八郎、吉川積善、今井 忍: 熱処理、20(1980), 13.
- (13) 浅見克敏: 材料、31(1982), 638.
- (14) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., 9(1972), 1385.
- (15) 網沢栄二、稲垣賢一郎、山中久彦: 金属表面技術、30(1979), 94.
- (16) E. H. Sirvio, M. S. Sulonen and H. Sundquist: Thin Solid Films,  
96(1982), 93.
- (17) A. S. Korhonen, E. H. Sirvio and M. S. Sulonen: Thin Solid Films,  
107(1983), 387.
- (18) 山本 勉、蒲地一嘉: 日本金属学会誌、49(1985), 120.
- (19) 鈴木 寿、松原秀彰、松尾 明、渋谷邦夫: 日本金属学会誌、49(1985), 773.

- (20) A. Erdemir, W. B. Carter, E. I. Meletis and R. F. Hochman:  
Mater. Sci. Eng., 69(1985), 89.
- (21) A. Erdemir and R. F. Hochman: J. Mater. Energy Sys., 7(1985), 265.
- (22) Y. Massiani, J. Crousier, L. Fedrizzi, A. Cavalleri and P. L. Bonora:  
Surf. Coat. Technol., 33(1987), 309.
- (23) 榎本祐嗣: 潤滑、31(1986), 566.
- (24) 榎本祐嗣、西山文武、鴨志田 武、金田 昭、梅田一徳、山中一司、志村洋文:  
機械技術研究所所報、41(1987), 64.
- (25) A. Wells and S. C. Yates: J. Mater. Sci., 23(1988), 1481.
- (26) J. C. Knight, T. F. Page and I. M. Hutchings: Thin Solid Films,  
177(1989), 177.
- (27) 齊藤一男、武井 厚、土佐正弘、吉原一紘、岩木正哉、新居和嘉:  
日本金属学会誌、53(1989), 393.
- (28) 齊藤一男、岩木正哉、広畑優子、山科俊郎、矢部勝昌、鈴木正昭、新居和嘉:  
日本金属学会誌、53(1989), 880.
- (29) D. S. Rickerby, S. J. Bull, T. Robertson and A. Hendry:  
Surf. Coat. Technol., 41(1990), 63.
- (30) 黒河圭子、小平隆志、福島 誠、滝沢貴久男、今井八郎:  
表面技術、41(1990), 327.
- (31) 黒河圭子、小平隆志、中山佳則、滝沢貴久男、今井八郎:  
表面技術、41(1990), 524.
- (32) 塩沢和章、大島誠司: 材料、39(1990), 927.
- (33) 塩沢和章、大島誠司: 材料、39(1990), 958.
- (34) 川下安司、中曽根正美、鈴木 明: 真空、26(1983), 511.
- (35) 川下安司、中曽根正美、寺山暢之: 真空、27(1984), 489.
- (36) 川下安司、中曽根正美、寺山暢之、野間正男: 真空、28(1985), 464.
- (37) 川下安司、中曽根正美、小松永治: 真空、29(1986), 341.
- (38) 金属材料技術研究所疲れデータシート、No.33、(1983).



表面工学の分野におけるプラズマ技術を利用した表面処理は、ここ数年急速な拡がりを見せている。その主な理由としては、時代の要請として、環境にやさしい表面処理による材料表面の高機能化が求められていることが挙げられる。その具体例として、公害問題のない省エネルギーのイオン窒化処理が最近になり窒化処理の主流になってきたこと、さらに、新素材ブームの中TiNやダイヤモンド膜等のセラミックコーティングが産業界の注目を集め、学会等での研究報告例がここ数年急増していること等がある。また、著者の勤務地のある鯖江市は、世界一の眼鏡枠の産地であるが、ここでもメッキ性の悪いTi材に容易にコーティングできるため、排水問題のない無公害の硬質金メッキとしてTiN被覆が採用された。そのため、ここ数年の間に10数台もの高価なイオンプレーティングやスパッタリング装置が当地に導入され、プラズマ技術の波が日本全土に押し寄せてきていることが実感される。こういう情勢の中、本研究では、第1章でも記したように、イオン窒化で問題になっていたいくつかのテーマを解決する方法を提唱し、さらに、イオン窒化とTiN被覆を組み合わせた新しい複合表面処理の有効性を提示することができた。以下に本研究の要約を述べる。

第1章では、プラズマ利用表面処理について概説し、その代表例であるイオン窒化法とイオンプレーティング法について開発過程と特徴及び問題点を説明し、この問題点を踏まえた本研究の特徴及び概要を記した。

第2章では、ステンレス鋼のイオン窒化過程を明らかにするために、フェライト系430ステンレス鋼(SUS430)に対し、中温～高温域の813K・913K・1003Kでイオン窒化を行い、その窒化層の形成及び成長機構を調べた。SUS430鋼(17Cr)を用いたのは、第3章以後で用いられたSUS304鋼(18Cr-8Ni)とCr含有量が似ており、両者を比較するためである。得られた窒化層の層構成は、813Kの中温では、最表面に $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>Nを主とした化合物層と内部にCrNと $\alpha$ 相による拡散層が形成され、913Kや1003Kの高温側では、化合物層と拡散層の間に $\alpha \rightarrow \gamma$ の逆変態による $\gamma$ 相の領域が形成された。硬さ曲線においては、拡散層部の最高硬さが、813Kから1003Kへの窒化温度の変化に対し約Hv1100からHv600に低下したが、拡散層部の硬度はほぼ一定か緩やかに減少する程度で、拡

散層先端で急に母材硬さに低下し、拡散層の境界がはっきりしていた。窒素濃度分布曲線も拡散層部で緩やかに減少する程度で、窒化層先端部で急に低下していた。さらに、拡散層の窒素濃度がこの窒化温度範囲では4～5mass%とほぼ一定で、Crが全てCrNになった時の窒素濃度4.4mass%に近くなっていた。これらの結果より、この窒化過程が拡散層の先端付近でCrNが形成されながら窒化層が成長するという内部窒化の現象と考えられ、その成長過程を解析する方法として、理論的にも実験的にも確立されている内部酸化の理論を応用した。その結果、拡散層内の窒素の拡散係数が $\alpha$ -Feに対する窒素の拡散係数より少し大きくなったが、全体的には矛盾なく解析された。このように高合金鋼の窒化に対しても、この理論が応用できることを示した。

第3章では、オーステナイト系304ステンレス鋼(SUS304)に対し、中温～高温(823～1018K)域の温度でイオン窒化し、第2章と同様に窒化層の形成機構や成長過程を調べた。SUS304鋼では、第2章のSUS430鋼と異なり、窒化層の成長速度の窒化温度に対する変化に異常性が観察された。即ち、窒化層の成長速度が、窒化温度に対し、領域I(約873K以下)で単調に増加し、次の領域II(約873～923K)で逆に減少し、さらに次の領域III(約923K以上)でまた緩やかな増加傾向を示した。窒化層の層構成としては、領域I～IIIでほぼ同じであり、最表面に化合物層、その内部に $\gamma$ 相とCrNの領域、さらに内部に $\gamma$ 相とCrNの他に $\alpha$ 相が形成される領域となった。ただし、 $\alpha$ 相の形成される変態機構が異なるため、領域Iでは過飽和に窒素を含んだb.c.t.構造の $\alpha$ 相になり、領域IIIでは窒素の固溶量は通常と同じく少量しか含まれておらずb.c.c.構造を示していた。なお、領域IIはIからIIIへの遷移領域と考えられた。この場合も第2章と同様に硬さ曲線や窒素濃度分布曲線から、窒化過程が拡散層の先端付近でCrNが形成されながら窒化層が成長するという内部窒化現象と考えられ、その成長過程を内部酸化の理論を応用して解析した。ただし、 $\alpha$ 相内の窒素の拡散が成長速度を決定しているとし、 $\alpha$ 相が形成される領域の厚さと $\alpha$ 相に固溶される窒素濃度に注意しながら計算した。その結果、領域I～IIIの温度範囲で利用できる窒素の拡散係数の式を得ることができ、統一的に解析できることを示した。以前の報告例では、この窒化速度の異常性のため部分的な温度範囲でしか解析されておらず、本研究で初めて $\gamma \rightarrow \alpha$ の相変態を含む場合の統一的な解析法が得られたことになる。



第4章では、主としてSUS304鋼に対し、約623Kの比較的低温で体積比 $\text{N}_2$ 20%— $\text{H}_2$ 80%の水素の混合割合の多い放電ガスを用いたイオン窒化処理を行い、試料表面に形成される窒化層が、約Hv1500と高硬度で通常の温度での窒化処理と異なり耐食性の劣化が少ないことを見出した。なお、この際試料表面にはすべり線状の表面起伏が生じていた。まず、この窒化層を構成する窒化物( $\text{Y}_\text{N}$ と命名)の結晶構造がf.c.t.であることを同定したが、その格子定数が窒素濃度と共に変化することがわかり、それを説明するために特異な窒化物として報告されていたFeNiNの窒化物(f.c.t.)の単位胞のモデルを用いた。即ち、 $\text{Y}_\text{N}$ 相のf.c.t.の単位胞として、 $\gamma$ の単位胞の中心に窒素が入った $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ の単位胞(f.c.c.)において、さらに4本のc軸の中心にも窒素が入り、a軸側に伸びc軸側に圧縮された構造になるとした。なお、これらの窒素の充填の度合いにより、窒素濃度が5.9~11.1mass%の広範囲に変化できるとした。次に、 $\text{Y}_\text{N}$ 相の熱的安定性を調べるために、この低温窒化された試料に対し723K以上の温度で真空焼鈍を行った。その結果、 $\text{Y}_\text{N}$ 相が消滅し、過飽和に窒素を含みb.c.c.の $\alpha$ 相とCrNが形成されることを見出した。また、この際窒化時の表面起伏の凹凸は少なくなるが、クラックが発生した。この一連の変態現象は、 $\gamma \rightarrow \text{Y}_\text{N} \rightarrow \alpha$ と表わせ、水素チャージ法による水素誘起変態の現象( $\gamma \rightarrow \text{Y}$ ,  $\epsilon_\text{H} \rightarrow \alpha$ ,  $\epsilon$ )と類似しているため、今回見出された現象を窒素誘起変態と命名した。また、この現象は準安定 $\gamma$ 系ステンレス鋼に対し発生し、他の $\gamma$ 系鉄合金では発生しなかった。なお、第3章のような通常の窒化温度では、CrNが析出し、Crの固容量の減少により耐食性が劣化するが、今回の温度ではCrNが形成されず、未処理と比較して耐食性の劣化がかなり少なくなった。そのため、今回の低温窒化が、約723K以下の使用温度では、耐食性の良好なステンレス鋼の窒化法として応用されることが期待される。

第5章では、SUS304鋼に対し、体積比 $\text{H}_2$ 80%—Ar20%の混合ガスを用いた約623Kでのプラズマ処理により、試料表面に第4章の $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ 系の時よりも明瞭なすべり線状の表面起伏が形成されることを見出した。その原因として、放電プラズマ中に混入したCやN原子が試料表面に高濃度に吸蔵され、母相の{111}面に沿ってf.c.c.の $\gamma^*$ 相が板状に析出し、イオンエッチングの効果も加わり、新相に対応した表面起伏が形成されることを明らかにした。オーステナイト系ステンレス鋼であれば、 $\text{H}_2$ -Ar系と $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$

系のどちらのプラズマ処理でも表面起伏が形成されることにより、この現象がオーステナイト系ステンレス鋼に対し、 $\text{H}_2$ を含む低温でのプラズマ処理時に発生する特徴的な現象であると考えられる。

第6章では、純鉄に対し、803K・923K・1013Kの中温～高温域でイオン窒化後水冷する処理を行い、 $\gamma$ 相や $\alpha'$ マルテンサイト相で構成される窒化層の作成条件を検討した。窒素は炭素より鉄中の固溶度が大きく、窒素の固溶により $A_3$ 線が著しく降下し、 $A_1$ 線の温度もFe-N系が863KでFe-C系の996Kよりかなり低下する。このことより、863Kと996Kの間での窒化を利用して、母材側の相変態を起こさずに、表面窒化層内に $\gamma$ 相や $\alpha'$ 相を形成させることが可能となる。今回得られた窒化層の層構成は、803K窒化の場合、表面に化合物層(約Hv700、主に $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ )、その内部に拡散層(約Hv250)が形成された。923K窒化の場合、表面に化合物層(約Hv700)、2層目に $\gamma$ 相(約Hv400、平均窒素濃度約2.3mass%、化合物層の約2倍弱の厚さ)、3層目に拡散層が形成された。1013K窒化の場合、表面に薄い化合物層、2層目に $\gamma$ 相と $\alpha'$ 相よりなる硬化層(平均窒素濃度約1.5mass%)が形成された。ここで、 $\alpha'$ 相の量は内部ほど多く、表面近傍から内部にかけて硬度が約Hv400から約Hv700に上昇した。なお、3層目に拡散層が形成された。このように923Kや1013Kの処理で $\gamma$ 相や $\alpha'$ 相が形成されたが、その理由として、窒化時にFe-N系状態図に対応する窒素濃度で $\gamma$ 相が形成され始め、水冷時に窒素濃度とMs点の関係から、923Kでは $\gamma$ 相が室温でも安定に存在し、1013Kでは $\alpha'$ 相に変態するためと考えられる。この $\gamma$ 相や $\alpha'$ 相で構成される表面硬化層は、化合物層に比べかなり厚いため、Cr等の窒化物形成元素を含まない低炭素鋼における厚い硬化層の形成法として応用できることを提唱した。

第7章では、SUS304鋼に対し、823~853Kでイオン窒化後、イオンプレーティングにより約623KでTiNのセラミックス膜を被覆する複合表面処理を行い、その機械的性質を検討した。TiN被覆の前処理としてイオン窒化処理を行った理由は、TiN膜のようなセラミックス膜は、本来硬く脆い被膜であるため、下地が焼入れのように何らかの方法で硬化されていないと、ある程度の荷重や衝撃力により下地が塑性変形し、それに伴い被膜にクラックが発生し、耐摩耗性等の特性が必ずしも向上せず問題になっていたからである。また、イオン窒化装置とTiNを被覆するイオンプレーティング装置



は、蒸発源の有無が異なるだけで基本的にはよく似た構造をしており、同じ装置内で連続処理することが可能で実用的である。今回の複合層の作成方法は、イオン窒化処理された試料に対し、窒化層最表面の化合物層をエメリー紙で除去後、Ti中間層を約 $0.1\mu\text{m}$ 蒸着し、その上にTiNを約 $1.7\mu\text{m}$ 蒸着して作成した。この複合表面処理により、表面硬化層は、以下のように構成された。(i)約Hv2200の硬さのTiNの薄い最外部の被覆層、(ii)約Hv1100の厚い内部の拡散層。この複合層の機械的性質を、未処理、イオン窒化処理のみまたはTiN被覆のみの試料と比較して測定した。その結果、複合処理された試料は、未処理の試料に比較して大幅に耐摩耗性が向上し、処理後の試料の中では最も耐摩耗性がよいものであった。耐食性に関しては、複合処理された試料は、TiN被覆のみの試料よりも少し劣化したが、未処理の試料と比較すると耐食性が向上した。耐疲労性に関しては、複合処理された試料の疲労限度は、イオン窒化のみの試料と比較して少し低下した。しかし、未処理の試料と比較すると疲労限度が大幅に向上した。このようにイオン窒化とTiNのようなセラミックコーティングを組み合わせることにより、各々の欠点を補い、かつ各々の特徴が生かされた優れた機能性を持った表面層が形成されることを示すことができた。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始御懇篤で熱心な御指導を賜りました、京都大学教授三浦 精先生に、深甚なる感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するに際し、御懇切な御指導を賜わると共に、表面処理材の機械的性質に関し御教示頂いた京都大学教授大谷隆一先生に、心より御礼申し上げます。

さらに、本研究に関し、熱心で適切なる御助言を賜わると共に、表面処理材の組織評価に関し御教示頂いた京都大学教授牧 正志先生に、厚く御礼申し上げます。

また、水素の影響に関し御助言を頂き、X線回折法を御教示頂いた、今は亡き元近畿大学教授蒲地一嘉先生に深く感謝すると共に、心から御冥福をお祈り申し上げます。福井工業高等専門学校名誉教授高田三郎先生、教授柴田 明先生には、実験装置や分析装置に関し御助言・御配慮を頂き、厚く御礼申し上げます。

なお、内部窒化の解析法に関し、岡山大学助教授高田 潤先生に御助言を頂き、厚く御礼申し上げます。X線回折測定に御協力頂いた近畿大学助手伊藤亨先生に、深く感謝致します。イオンプレーティングの技術に関しては、福井県工業技術センター伊部壽夫氏、土田耕三氏、佐治栄治氏にお世話になると共に、神港精機(株)中曾根正美氏に御協力頂きました。大型試験片のイオン窒化に関しては、(財)応用科学研究所桑原秀行氏、松岡裕明氏に御協力頂きました。ここに深く感謝致します。

また、数年前の京都大学工学部への内地研究の際に、色々とお世話になり温かく接して頂きました、大谷研究室の皆様や、助教授津崎兼彰先生を始めとする牧研究室の皆様に、心から御礼申し上げます。

最後に、大学の学部及び院生の頃御指導を賜わって以来、常に親身に御助言頂き勇気付けてくださいました、大阪電気通信大学学長(京都大学名誉教授)福田國彌先生に、心より感謝の意を表します。

現在の勤務地でこの研究を始め、約10年が過ぎ去りましたが、その間に、上記の方々以外にも、私の家族を含め多くの方々の御協力に恵まれました。本研究の成果はこれらの方々の御協力・御支援の賜物であると確信致しております。



## 本研究に関する公表論文

### 第2章

#### ①「フェライト系430ステンレス鋼のイオン窒化」

安丸尚樹：福井工業高専研究紀要、19(1985)，151.

### 第3章

#### ①「SUS304ステンレス鋼のイオン窒化過程」

安丸尚樹、川井若浩、高田三郎、竹下俊男：福井工業高専研究紀要、17(1983)，103.

### 第4章

#### ①「オーステナイト系304ステンレス鋼の窒素誘起変態」

安丸尚樹、蒲地一嘉：日本金属学会誌、50(1986)，362.

#### ②「Nitrogen-induced Phase Transformations in Austenitic Stainless Steels」

N. Yasumaru and K. Kamachi: Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, (1986), 533.

### 第5章

#### ①「H<sub>2</sub>-Ar系プラズマ処理によるオーステナイト系304ステンレス鋼の表面形態の変化」

安丸尚樹：日本金属学会誌、53(1989)，866.

### 第6章

#### ①「イオン窒化による純鉄表面硬化層内のオーステナイトおよびマルテンサイトの形成」

安丸尚樹：日本金属学会誌、54(1990)，870.

#### ②「Formation of Austenite and Martensite in the Surface Layer of Pure Iron with Ion-Nitriding」

Naoki Yasumaru: Materials Transactions, JIM, 33(1992), 7.

### 第7章

#### ①「イオン窒化後、窒化チタンを被覆されたオーステナイト系304ステンレス鋼の機械的性質」

安丸尚樹、土田耕三、佐治栄治、伊部壽夫：日本金属学会誌、56(1992)，104.